

ISSN 0918-0192

CODEN:HKSHEQ

兵庫県立工業技術センター研究報告書

第22号

平成25年版

兵庫県立工業技術センター

Hyogo Prefectural Institute of Technology

目次

無機材料系

1	グラフェン薄膜コーティング技術の研究開発 (近畿経済産業局 戦略的基盤技術高度化支援事業)	福住正文	1
2	固体酸化物形燃料電池の中温動作を可能にするアパタイト型ランタンシリケート電解質膜の作製技術 (科学技術振興機構 研究成果最適展開支援事業 (A-STEP) FSステージ シーズ顕在化タイプ)	吉岡秀樹	3
3	窒化ホウ素膜のアルミニウムダイカスト用金型への応用研究 (兵庫県 COE 本格的な研究開発移行枠)	山下 満	5
4	非鉛系酸化物薄膜の作製とその誘電特性に関する研究 (経常研究)	泉 宏和	7
5	スパッタリング法によるフレキシブル基板上への酸化物薄膜の作製に関する研究 (経常研究)	福住正文	8

金属材料系

6	ロータス型ポーラス球状黒鉛鋳鉄の特性評価に関する研究 (技術改善研究)	青木俊憲、後藤浩二、園田 司、 稲葉輝彦、山口 篤、西羅正芳、 永本正義	9
7	炭素工具鋼の破面形態に及ぼす水素添加の影響 (経常研究)	山口 篤、園田 司	11
8	はんだ接合用鉛フリーめっき皮膜の作製に関する研究 (経常研究)	園田 司、山口 篤	12
9	被めっき物表面の清浄化とその評価に関する研究 (経常研究)	山岸憲史	13

有機材料系

10	機能性高分子を用いる光機能性有機-無機ハイブリッド材料の作製方法に関する研究 (重点領域研究開発事業)	石原マリ、平瀬龍二、磯野禎三、 柏井茂雄、中野恵之	14
11	エレクトロスプレーデポジション法による光応答性ハイブリッド薄膜の作製に関する研究 (経常研究)	石原マリ、中野恵之	16
12	プラスチック成形簡易金型の作製に関する研究 (経常研究)	佐伯光哉、後藤泰徳	17
13	チオフェン系有機半導体材料に関する検討 (経常研究)	平瀬龍二、石原マリ	18
14	ゴム表面の撥液性の向上のための表面改質法の開発 (経常研究)	本田幸司、長谷朝博、磯野禎三	19

生産技術系

15	インターネットを介したモニタリング・マニピュレーションシステムの製作 (技術改善研究)	安東隆志	20
16	金属との反応によるSiCセラミックスの粗取り加工技術に関する研究 (重点領域研究開発事業)	平山明宏、阿部 剛、安東隆志、吉岡秀樹	22
17	金属製品の光沢仕上げのための前加工に関する研究 (経常研究)	山本章裕	24
18	高クロム鋼の繰返し応力-ひずみ関係に及ぼす寸法効果 (経常研究)	野崎峰男	25
19	セラミック材料のマイクロ切削加工技術に関する研究 (経常研究)	平山明宏、浜口和也、福地雄介	26
20	レーザー加熱を利用した嵌合に関する研究 (経常研究)	岸本 正	27

電子技術系

21	高効率小型太陽熱発電システムの開発 (センター分担テーマ：ヘリオスタットの性能評価(画像処理プログラミング開発を含む)とシステムの最適化シミュレーション) (科学技術振興機構 先端的低炭素化技術開発(ALCA)研究開発課題探索(探索ステージ))	三浦久典、真継 博、中里一茂、安東隆志、瀧澤由佳子、松本卓也	28
22	ロービジョン者生活支援めがねの開発 (科学技術振興機構 地域ニーズ即応型)	瀧澤由佳子、松本哲也、三浦久典 北川洋一	30
23	マイクロ波帯シールド特性評価装置の開発 (技術改善研究)	中里一茂、三浦久典、松本哲也	32
24	複合センサを利用した屋外環境の計測技術に関する研究 (経常研究)	金谷典武	34
25	磁気式触覚センサを用いた感触の認識に関する研究 (経常研究)	松本卓也、松本哲也	35

プロダクトデザイン系

26	身振り表現媒体としてのロボットデザイン (日本学術振興会 科学研究費助成事業・基盤研究C)	後藤泰徳	36
27	使いやすい製品設計のための手関節発揮力に関する解析 (経常研究)	稲葉輝彦	38

バイオ技術系

28	清酒製造における伝統的製造技術を活かした機能性飲料の開発 (近畿経済産業局 地域資源活用型研究開発事業)	吉田和利、桑田 実、吉岡秀樹	39
29	加工食品の機能性評価技術の高度化 (技術改善研究)	泉 恵、井上守正、石原嗣生	41
30	麹の酵素活性が吟醸酒の香味に与える影響 (重点領域研究開発事業)	原田知左子、吉田和利、大橋智子 井上守正	43
31	食品微生物の迅速検査法に関する研究 (経常研究)	大橋智子、井上守正	45

繊維技術系

32	セルロース系繊維廃棄物からの省エネ型バイオエタノール製造技術開発 (NEDO 新エネルギーベンチャー技術革新事業)	中野恵之、有年雅敏、古谷 稔、 藤田浩行、東山幸央	46
33	炭素繊維複合糸から作製する立体形状成形プリフォームの開発 (科学技術振興機構 研究成果最適展開支援事業 (A-STEP)FSステージ シーズ顕在化タイプ)	藤田浩行、東山幸央	48
34	天然物由来粘性物質による染色排水の浄化に関する研究 (技術改善研究)	佐伯 靖、瀬川芳孝、藤田浩行、 井上守正、原田知左子、大橋智子	50
35	金型レスによるエンボス加工技術への織物の活用研究 (重点領域研究開発事業)	古谷 稔、藤田浩行、佐伯 靖、 東山幸央、近藤みはる、中川和浩	52
36	軽量で接触冷感および紫外線遮蔽率に優れた薄手織物の設計支援に関する研究 (重点領域研究開発事業)	藤田浩行、古谷 稔、佐伯 靖、 東山幸央、近藤みはる	54
37	織機におけるたて糸制御機構に関する調査研究 (経常研究)	古谷 稔、藤田浩行、東山幸央	56
38	ナノファイバー繊維の物理的特性評価に関する研究 (経常研究)	東山幸央、中野恵之、藤田浩行	57

皮革技術系

39	マイクロ固相抽出法による皮革材料の臭気分析 (重点領域研究開発事業)	鷺家洋彦、原田 修、松本 誠、 西森昭人、桑田 実、森 勝、 中川和治	58
40	革の撥水加工方法の開発 (経常研究)	森 勝、西森昭人	60
41	自己修復機能を有する仕上げ技術に関する研究 (経常研究)	西森昭人	61
42	天然染料による皮革の染色技術に関する研究 (経常研究)	松本 誠、原田 修、中川和治	62

1 グラフェン薄膜コーティング技術の研究開発

福住正文

1 目 的

フレキシブルなエレクトロニクス製品の市場ニーズが注目されている中で Samsung は主力の携帯端末 GALAXY で、2012 年中に折り曲げられる製品を商品化し、有機 EL ディスプレイの保護のためにグラフェンを採用する計画を発表した。このように、柔軟な透明導電フィルムが必要とされており、柔軟性に優れ、透明性と高電気伝導性を兼ね備えたグラフェンの実用化が期待されている。しかし、これまでの作製方法ではバッチ式のため生産性が低く、多量の酸・有機溶媒廃液の発生、ヒドラジン等の毒性の強い還元剤の使用、1000℃の熱処理が必要などの課題により実用化にいたっていない。そこで、本研究開発ではグラフェンの持つファンデルワールス力により直接 PET 樹脂フィルムにウエットコーティングする技術、バインダーを添加した汎用的加工技術を開発する。

㈱インキュベーション・アライアンスが開発した高速 CVD 法は、触媒や基板を使用せず、大形状で高品質なグラフェンを大量に合成することができる方法である。

高速 CVD 法で合成できるグラフェンフラワー、グラフェンチューブの透明導電材料としての構造の最適化、ウエットコーティング液としての均一性・分散性の向上、メカニズムの解明による最適な塗布方法、基材および素材の表面改質による密着性の向上、コーティング直後の加圧方法の最適化、ドーピングによる電気伝導性の向上、それらを実現するための素材の解析方法の検討等に取り組んだ。当センターでは、試作したグラフェン複合材の評価を行った。

2 実験方法

2.1 グラフェンの積層数の低減

積層数の低減のため、原料有機物の検討、原料有機物の仮焼条件の検討、原料有機物の形態の検討、高速 CVD 処理条件の検討を行った。

2.2 グラフェンの構造解析技術の検討

ラマン分光スペクトルにおける D、G、2D の各バンドパラメータのピーク比の解析、高分解能 FE-TEM による格子像の観察によりグラフェン積層数の構造解析を行った。さらに、より精度の良い解析技術を模索するために主に放射光を利用した解析技術について検討した。積層数 1~7 層の構造解析、同定技術を確認するために、バルク状のグラフェンフラワーおよびグラフェンチュー

ブの X 線回折測定を行った。

2.3 ウエットプロセスによる成形技術の開発

グラフェンの分散性の向上、コーティングプロセスの最適化として基板の表面処理、グラフェンチューブによる導電パスの形成、ドーピングによる電気伝導性の向上について検討した。

2.4 グラフェン薄膜、樹脂成形品の性能評価

MEMS 技術および FIB 加工技術を利用してグラフェンの機械物性を直接計測する手法について検討した。また、試作したグラフェン複合材の表面抵抗、光透過性、静的強度、柔軟性について評価した。

3 結果と考察

3.1 グラフェンの積層数の低減

高速 CVD 反応の温度、圧力、処理時間を制御することによって、グラフェンの厚みが 1 層から 10 層まで、さらに 1 辺が 10nm から 50,000nm の範囲で、グラフェンを選択的に製造することが可能になった (図 1)。出発原料である有機物について、グラフェンの生成比率を高めるための合成原料、天然原料について、分子構造、モフォロジーを検討し、分散液として抽出しやすい三次元構造のグラフェンを製造することが可能になった。

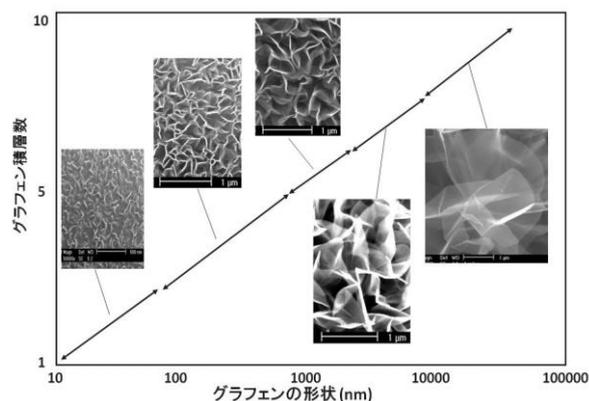


図 1 グラフェンの積層数と形状の制御

3.2 グラフェンの構造解析技術の検討

高分解能 TEM による構造解析技術を検討し、c 軸方向の格子像および AB 面での炭素原子の配列を直接的に観察できるようになった。これによりグラフェンの積層数、転位、五員環、七員環などの結晶欠陥が直接的に評価できるようになった。またラマン分光スペクトルにお

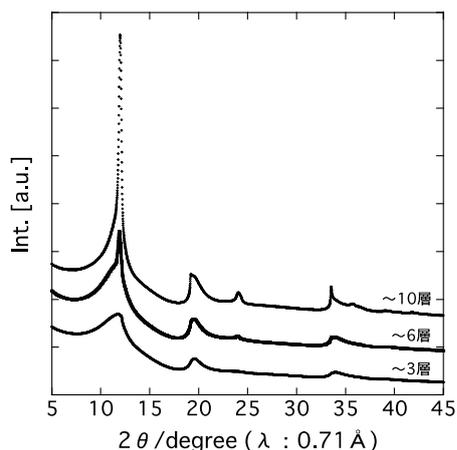


図2 バルク状グラフェンフラワーの XRD 結果 (BL41XU)

ける、2D/G ピーク比によるグラフェン積層数評価、G/D ピーク比によるグラフェン結晶性評価との相関、整合性を議論できるようになった。放射光を用いた粉末 X 線回折測定方法の最適化を行い、高精度の面間隔を得た。積層数の異なるグラフェンフラワーのピーク形状およびピーク強度から、積層数の目安となるピーク強度比を得ることができた (図2)。これらはグラフェン積層数、結晶性のより精度の良い評価方法として適用できる可能性があり、今後の更なる検討課題が抽出できた。

3.3 ウェットプロセスによる成形技術の開発

ウェットプロセスにおけるグラフェンフラワーの予備粉碎条件、機械的粉碎条件、超音波処理条件、遠心分離条件を最適化した。グラフェンに適した界面活性剤の検討を行い、アルキル鎖長さと疎水性バランスパラメータを尺度に水系分散液の最適構造を決定することができた。また、高分子系界面活性剤の検討により、従来は 0.05mg/ml と低濃度であったが、従来比 200 倍の 10mg/ml (1wt%) の高濃度分散液を安定的に製造することが可能になった。

PET 等の基材に対して大気圧プラズマ処理を行い、その表面の改質状態を X 線光電子分光測定法により確認したところ、窒化物の形成や酸素と結合した炭素が増加していた。炭素と酸素の比を比べるとその量は溶媒によるバッチ処理による洗浄とプラズマ処理による洗浄と差がないことから、大気圧プラズマによるロール・ツー・ロール処理が可能であることが判明した。

触媒サイズを 100nm 未満に制御することにより選択的にグラフェンチューブを合成できることを確認した。また原料樹脂中への遷移金属錯体の固溶方法を検討することにより、再現性よく触媒サイズを制御し、グラフェンチューブの生成比率を従来の 40%程度から 90%以上に高めることに成功した。高速 CVD 条件の検討により、グラフェンチューブの長さを 10 μ m 未満、50 μ m 未満、

100 μ m 未満に、その積層数を 10 層未満、5 層未満に層別し、制御して合成することができた。これにより微量吐出方式のウェットコーティングに適用可能な、精細なグラフェンチューブを合成することが可能になった。

グラフェンチューブ、グラフェンフラワーを複合化することにより 500 Ω / \square 未満の表面抵抗、85%以上の光透過性を発現できるコーティング膜をロール・ツー・ロール方式にて連続塗工できることが明らかになった。

グラフェンに配位あるいはインターカレーションさせるための触媒として種々検討の結果、ベンゾフェノンが比較的空气中での安定性が高く、好適に使用できることを確認した。これにより、テトラヒドロフラン (脱水) 中で、Na-グラフェン、Na-グラフェン-テトラヒドロフラン錯体を形成することに成功したが、空气中においては失活し、実際のウェットコーティングプロセスに適用するには至らなかった。これらの錯体はテトラヒドロフラン中では青色および黄色を呈し、Na よりグラフェンに電荷が移動していることを裏付けている。

グラフェンへのアクセプター型ドーピングの効果を確認するために、GIC (黒鉛層間化合物) の形成について従来黒鉛材料との比較を行った。グラフェンフラワーをホストとした場合、硝酸系、硫酸系いずれの場合も黒鉛材料と比較すると明確なインターカレーションは生じない。また、グラフェンフラワーを高温処理し黒鉛化させた場合、インターカレーションが促進されることが確認できた。これにより、グラフェン積層数が少ないグラフェンフラワー、およびグラフェンチューブでは、正イオン化したグラフェンおよびグラフェンチューブと負イオン化した電荷受容性分子による配向型のドーピングを指向すべきであるということが示唆された。

3.4 グラフェン薄膜、樹脂成形品の性能評価

グラフェン自体の機械物性を定量計測するため、MEMS 技術を用いた引張デバイスを開発した。自立グラフェン引張試験片に引張試験を実施した結果、グラフェン試験片は非線形な応力-ひずみ関係を示すことがわかった。

(株)インキュベーション・アライアンスにて作製されたコーティングフィルムの各種評価項目の測定を行った。その結果、表面抵抗は 300 Ω / \square 、光透過性は 88%、静的強度は 200MPa、曲率半径 6mm で 180 度曲げ試験後でも剥離無しであり、いずれも技術目標を十分に達成した。

謝 辞

本研究は平成 23 年度補正予算戦略的基板技術高度化支援事業の一環として行ったものであり、(株)インキュベーション・アライアンス、国立大学法人大分大学、(株)魁半導体、SAI(株)、兵庫県立大学をはじめ関係各位の方々に深く感謝いたします。

(問合せ先 福住正文)

2 固体酸化物形燃料電池の中温動作を可能にするアパタイト型ランタンシリケート電解質膜の作製技術

吉岡秀樹

1 目的

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) はクリーンで高効率、貴金属触媒が不要という優れた特徴をもち、次世代電源として開発が進められている。SOFC では、耐久性の向上とコスト低減をめざして 600°C 付近での中温作動が検討されている。アパタイト型構造のランタンシリケートは、中温で高いイオン伝導度を示すため、中温作動型 SOFC 用電解質材料の有力な候補と考えられる¹⁾。

著者らは、昨年の研究報告書で微粒子ペーストを用いたランタンシリケート膜及び負極支持型 SOFC の作製について報告した²⁾。しかし発電出力は作動温度 800°C で 61 mW cm⁻²、600°C で 2 mW cm⁻² と不十分であった。本プロジェクト研究では、ランタンシリケート膜及び SOFC の最適作製条件を検討し、作動温度 600°C で 50 mW cm⁻² 以上の発電出力を目標とした。

2 実験方法

(1) Mg ドープランタンシリケート (MDLS) 粉末と溶剤、分散剤、樹脂を所定の比率で配合しビーズミルで粉碎、混合して MDLS ペーストを作製した。

(2) NiO および MDLS 粉末を重量比 6:4 で混合し、プレス成型後、1400°C で焼成して負極支持体を作製した。負極支持体上に MDLS ペーストを滴下し、スピコートで薄く展開し、乾燥、脱脂した。スピコート-乾燥-脱脂を 4~6 回繰り返した後、1400°C または 1500°C で本焼成し、ランタンシリケート電解質膜試料とした。

(3) 焼成後の電解質膜試料表面に正極材料 (LSCF: (La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O₃) をスクリーン印刷し、1000°C で焼き付けて SOFC 単セルを作製した。セルを 800°C まで加熱した後、正極側には O₂、負極支持体側には H₂-Ar を流し、開回路起電力 (OCV) が安定した後、800, 700, 600°C の順に発電特性を測定した。

3 結果と考察

3.1 スピコート法による電解質膜の作製条件

ペースト濃度、スピコート条件 (回転数、回転時間、コート回数)、乾燥温度、脱脂温度を検討し、平滑で炭素成分が残留しない電解質膜の作製条件 (表 1) を見出した。ペースト濃度がこの範囲より高い時には、膜表面に亀裂等の欠陥が生じた。また、濃度が低い場合には膜厚が薄く、繰り返し回数を増やす必要があった。

表 1 スピコートによる電解質膜作製条件

ペースト濃度	20~25%
コーティング回転数-時間	5000rpm-30 秒
コート回数	4~6 回
乾燥温度	180°C
脱脂温度	500°C

3.2 SOFC の発電特性の評価

A: 1400°C、B: 1500°C で焼成したランタンシリケート電解質膜を用いた SOFC の電流-電圧特性 (発電特性) を図 1 に示す。1500°C で焼成した SOFC-B は、OCV が約 0.95~1.0 V であり、OCV が 0.9~0.95 V の SOFC-A と比較して電解質膜を通じたガスリークが減少していることがわかった。最大発電出力は、SOFC-A が 800°C で 112 mW cm⁻²、B が 150 mW cm⁻² であった。

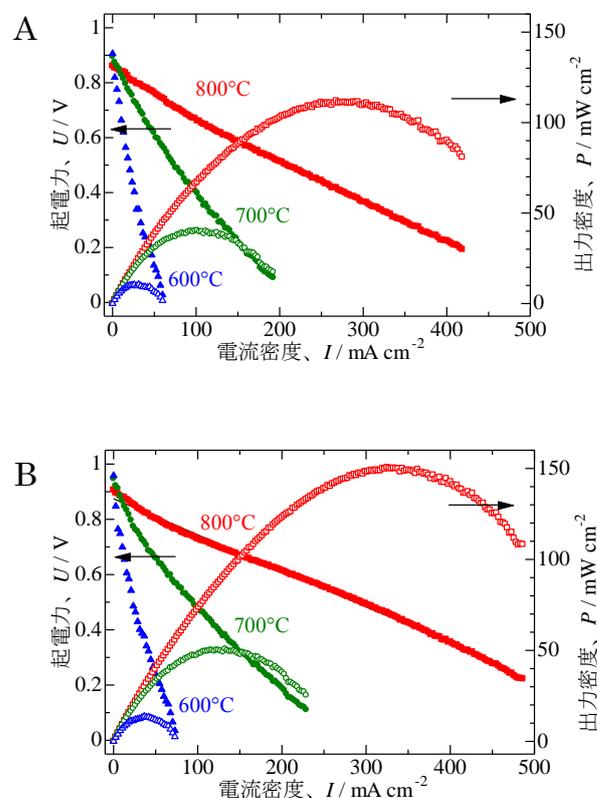


図 1 ランタンシリケート電解質膜を(A)1400°C、(B) 1500°C で焼成した SOFC の発電特性

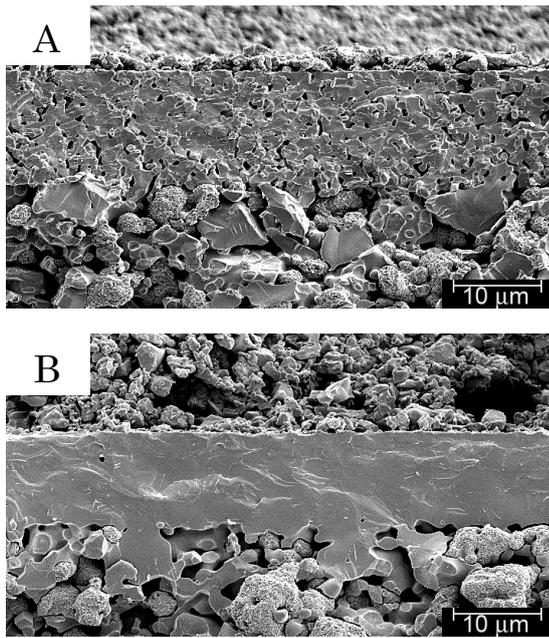


図2 ランタンシリケート電解質膜を(A)1400°C、(B)1500°Cで焼成したSOFCの断面SEM像

発電と同時に測定した交流インピーダンスの結果から、SOFC-Bでは電解質膜のイオン伝導度が向上していることがわかった。

図2には、SOFC-A及びBの発電後の断面SEM像を示す。サンドイッチ構造の中央部がランタンシリケート電解質膜、上部がLSCF正極、下部が負極支持体である。膜厚はAが15 μm、Bが12 μmであった。Aでは電解質膜内に微細なポアやクラックが残っているが、Bでは欠陥のない緻密な電解質膜が作製できていることがわかる。

3.3 正極の微粒子化

次に、正極の微粒子化による発電特性の向上について検討した。1500°Cで焼成した電解質膜にビーズミルで微粒子化したLSCFペーストを正極としたSOFC-Cを作製し、発電特性を評価した(図3)。SOFC-Cの発電出力は顕著に向上し、800°Cで437 mW cm⁻²、600°Cで53 mW cm⁻²と目標値を達成した。図4にはSOFC-Cの断面SEM像を示す。従来の正極粉末の粒径は約1 μmであるのに対してビーズミルにより微粒子化した正極粉末の粒径は0.1~0.2 μmであり、電解質、電極、酸素の三相反応界面の増加により、発電出力が向上したと考えられる。

4 結論

微粒子ペーストのコーティング条件を最適化し、

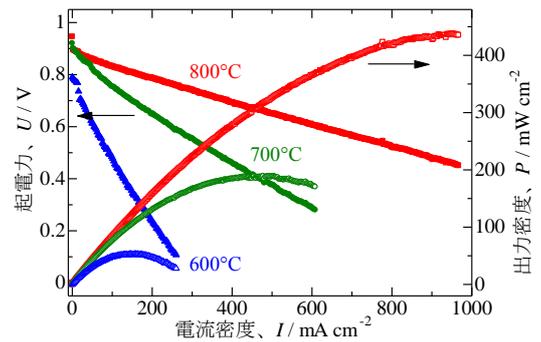


図3 微粒子化したLSCF正極を用いたSOFC-Cの発電特性

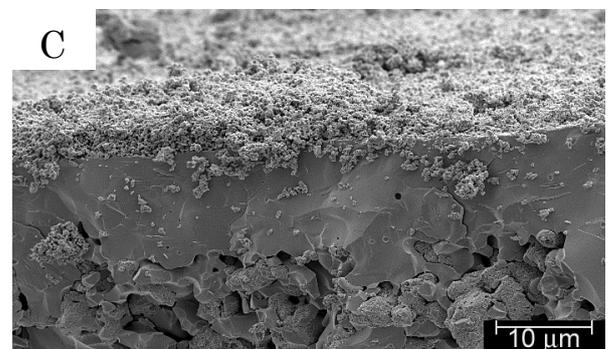


図4 微粒子化したLSCF正極を用いたSOFC-Cの断面SEM像

1500°Cで焼成することにより、ポアやクラックのない緻密なランタンシリケート電解質膜が得られた。LSCF正極を微粒子化することにより発電出力は顕著に向上し、本プロジェクト研究の目標値(600°Cで発電出力50 mW cm⁻²)を達成することができた。

参考文献

- 1) 吉岡秀樹、マテリアルインテグレーション, 10, 38 (2011)
- 2) 吉岡秀樹、兵庫県立工業技術センター研究報告書, 21, 5 (2012)

謝辞

本研究は、科学技術振興機構(JST)研究成果最適展開支援事業(A-STEP)FS顕在化タイプにより、富士色素株式会社、兵庫県立大学との共同研究により実施しました。

(問合せ先 吉岡秀樹)

3 窒化ホウ素膜のアルミニウムダイカスト用金型への応用研究

山下 満

1 目的

アルミニウムダイカストの工程において、離型剤は金型の溶損を抑え製品の脱離を容易にする上で必要不可欠である。しかしながら、環境負荷の軽減や分解ガスに起因する製品の欠陥（鑄巣）を防止するために、その使用量の削減が強く求め^{1,2)}られている。我々は神港精機（株）と共同で研究を行ってきた切削工具用途向け窒化ホウ素膜³⁾の優れた密着性と高い化学的安定性に着目し、切削工具用途以外の応用展開の一つとして、アルミニウムダイカストプロセスにおける表面コーティング膜としての応用⁴⁾を検討した。

本研究では、金型材として一般的な SKD61 の丸棒表面にコーティングした窒化ホウ素膜の耐久性を検証する目的で、成膜条件の異なる窒化ホウ素膜にアルミニウムダイカスト工程と同程度の熱サイクル負荷を与え、窒化ホウ素膜の熱負荷耐久性の評価試験を行った。

2 実験方法

鋼材はダイカスト金型として一般的に使われている SKD61 を直径 10mm 長さ 100mm に加工し、HRC50 程度に熱処理を行ったものを用いた。熱処理した鋼材はダイヤモンドラッピング処理により酸化生成物を除去して試験体母材とした。試験体母材への窒化ホウ素膜の成膜は神港精機（株）の磁界励起型イオンプレーティング装置を用いて行い、これを試験体として熱サイクル負荷試験を実施した。

熱サイクル負荷試験は高周波誘導加熱装置(YGH-3C)

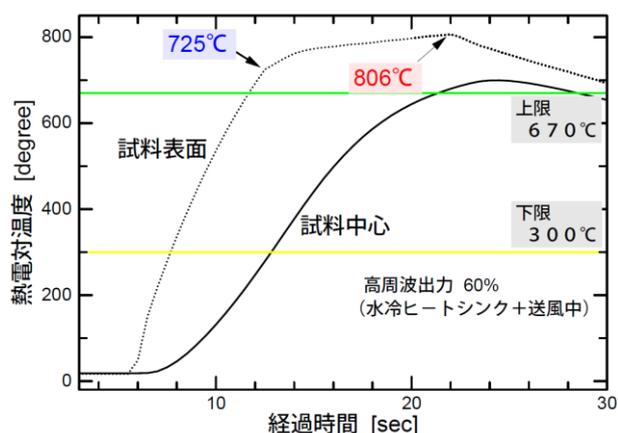


図1 試験体の表面、および、中心部における温度変化の実測値

と冷却ヒートシンクによる強制水冷により実施した。

試験体の温度制御は、試験体の中心部に挿入した熱電対の出力をモニターし、アルミニウムダイカストの製造プロセスでの実測値から、設定温度の下限値を 300°C、上限値を 670°C として実験を行った。図 1 は、試験体の中心部に挿入した温調用の熱電対出力と試験体表面に張り付けた熱電対が示す温度変化を記録したものである。670°C で加熱コイルの加熱出力を停止した後も試料内部では温度の上昇が続き、700 °C をやや越えた温度となる事、および、試験体の表面では 800°C を越える温度となっている事を確認した。

熱負荷耐久性の評価については、熱サイクル途中の 30 回、100 回、200 回、500 回、および、1000 回後のそれぞれで、エネルギー分散型 X 線分析装置付の走査型電子顕微鏡(SEM-EDS)を用いた試験体表面の剥離や酸化物生成の有無の検証結果に基づいて判断した。

3 結果と考察

我々は当初から窒化ホウ素(BN)と SKD61 との間に中間層を導入して剥離の耐久性の向上を図っている。切削工具用途向けの窒化ホウ素膜において中間層として従来から採用されている窒化チタン(TiN)を用いた試験体では、熱サイクル 200 回程度で剥離の発生が確認された。ちなみに、SKD61、TiN、BN の熱膨張係数は、それぞれ 12.6×10^{-6} 、 9.4×10^{-6} 、 $4 \sim 5 \times 10^{-6}/K$ である。剥離の生成要因として熱膨張係数の層間差異に起因する内部応力の影響を考え、中間層組成の組み合わせを変更することで熱膨張係数の層間差異を小さくする解決方法を検討した。中間層として種々の材料を検討^{5,6)}した結果、窒化クロム(CrN, $7.5 \times 10^{-6}/K$)と炭化珪素(SiC, $3.5 \times 10^{-6}/K$)の多層中間層を採用した場合に、優れた熱サイクル負荷特性を示すことを確認した。図 2、図 3 は CrN/SiC 膜の熱サイクル負荷試験を行った際の試験体マクロ写真、および、SEM-EDS 観察像である。従来から利用されている TiN 膜や CrN 膜の単体膜とは対照的に、熱サイクルによる顕著な劣化（剥離などの物理的な損傷、あるいは、酸化物の生成等による化学的な劣化）は認められなかった。

CrN/SiC/BN 膜をコーティングした試験体の成膜・熱負荷試験に関しては時間的な都合で実施できなかったが、中間層を多層化して各層の熱膨張係数の差異を小さくする組み合わせを検討した結果、1000 回の熱サイクル負

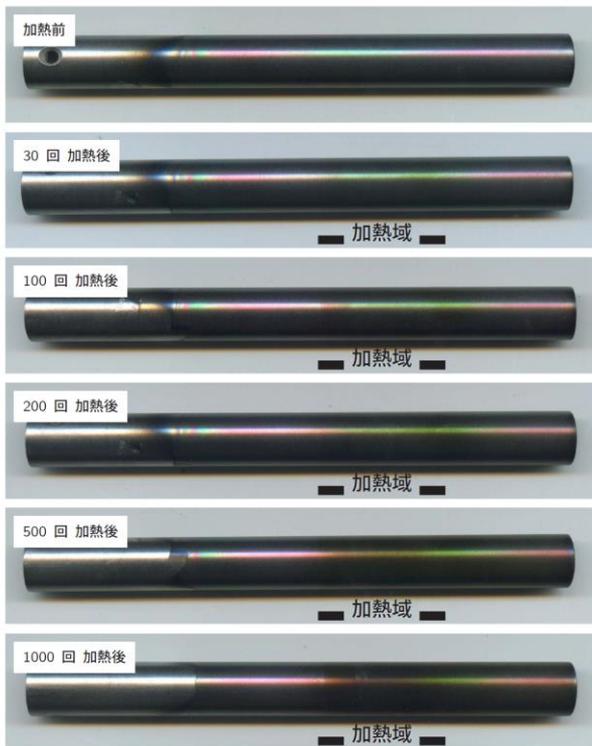


図2 中間層にCrN/SiCを採用し、30回、100回、200回、500回、および1000回の熱サイクル負荷試験を実施した試験体のマクロ写真

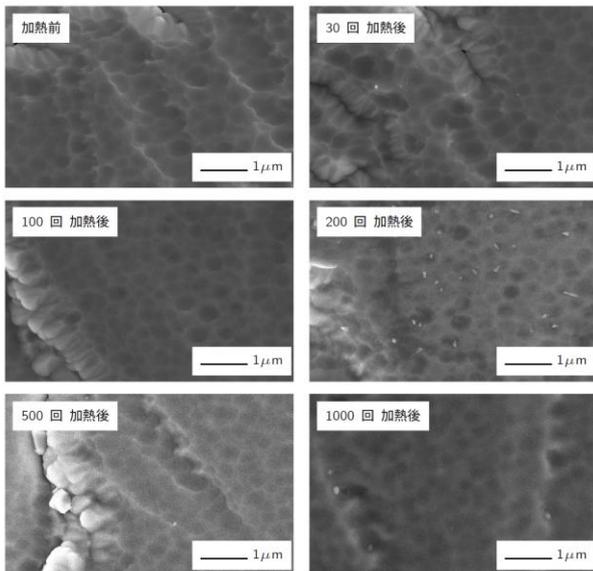


図3 中間層にCrN/SiCを採用し、30回、100回、200回、500回、および1000回の熱サイクル負荷試験を実施した試験体表面の走査型電子顕微鏡像

荷試験でも有効な中間層組成の組み合わせを見出すこと

に成功した。

4 結 論

化学的に安定で高い硬度を有する窒化ホウ素膜をアルミニウムダイカスト金型の表面コーティングに応用する目的で、その熱サイクル負荷に対する耐久性を評価した。我々は昨年度の研究において、従来膜 (TiN, CrN 膜) では 30 サイクルで既に表面酸化による劣化している事を確認し、一方、窒化ホウ素膜をコーティングした試験体では、100 サイクルで剥離等の劣化が見られない事を確認⁷⁾している。

本年度の研究では、中間層各層の熱膨張係数の差異を小さくする組み合わせを検討した結果、CrN/SiC 膜を組み合わせた試験体において 1000 回の熱サイクル負荷試験の後でも、剥離や酸化による表面劣化を生じない事を確認した。なお、成膜・繰返し熱負荷試験は未実施であるが、CrN/SiC 多層中間層の実績を踏まえると、熱膨張係数の差異が小さい膜の組み合わせであると期待される。

本研究は「兵庫県 COE プログラム推進事業 (本格的な研究開発移行枠)」の支援を受けて実施したものである。窒化ホウ素膜の成膜は主に神港精機株式会社と、アルミニウムダイカストプロセスを模擬した熱サイクル負荷試験は主に株式会社 MORESCO と共同で研究を実施した。

参 考 文 献

- 1) 『プラズマ CVD 法による高離型性金型表面処理技術の開発』, 河田一喜、関谷慶之、飯沼育雄, 素形材 (2007) p.15
- 2) 『ダイカスト金型用 PVD コーティング“アミコート”』, 北川利博、小林喜一, 電気製鋼第 78 巻 4 号 (2007) p.341
- 3) 『磁界励起型イオンプレーティング装置により成膜した窒化ホウ素硬質被膜の構造解析』, 山下満、野間正男, 日本分析化学会 X 線分析研究懇談会, 第 47 回 X 線分析討論会 (2011)
- 4) 『窒化ホウ素膜を施したダイカスト金型を用いての離型剤少量化の研究』, 島秀貴、野間正男、山下満, 第 17 回型技術ワークショップ 2011 in 岐阜
- 5) 『c-BN 膜の耐熱特性』, 野間正男、所敏夫、山下満、島秀貴、笹瀬雅人, 精密工学会 2012 年春季大会
- 6) 『c-BN 膜の耐熱特性 2』, 野間正男、所敏夫、山下満、島秀貴、笹瀬雅人, 精密工学会 2012 年秋季大会
- 7) 平成 24 年度兵庫県立工業技術センター 研究報告書 (2012), p.12-13

(問合せ先 山下 満)

4 非鉛系酸化物薄膜の作製とその誘電特性に関する研究

泉 宏和

1 目 的

強磁性と強誘電性のような、複数の“強い”性質が同一結晶内で共存する「マルチフェロイクス物質」は、複数自由度の交差相関現象により、既存デバイスの高性能化や新概念デバイスの創製を実現する材料になりうるとして注目されている。BiFeO₃は菱面体晶系のペロブスカイト型構造を有し、反強磁性Néel温度 (T_N) が約640K、強誘電性Curie温度 (T_C) が約1100Kのマルチフェロイクス物質であるが、自発磁化がキャント磁性に基づくため小さいのに対し、特に薄膜化により巨大な自発分極が認められたことから、現在は、強誘電体あるいは圧電体としての応用を目指した研究が盛んに行われている。特に、ペロブスカイト型構造の強誘電体では、モルフォトロピック相境界 (MPB) 近傍で、誘電率や圧電定数が特異なふるまいを示すことから、BiFeO₃に対してもさまざまな元素置換や固溶体形成が試みられ、結晶構造や誘電特性が評価されてきた。

本研究では、BiFeO₃ に対して LaAlO₃ を固溶させた BiFeO₃-LaAlO₃ 系 (BFO-LAO) 薄膜を作製し、その結晶構造および誘電特性について評価を行った。

2 実験方法

2.1 BiFeO₃-LaAlO₃ 系バルク体の作製

各構成元素の単純酸化物を原料とし、秤量後、混合、成型し、所定温度で焼結した。得られた焼結体について、X線回折による生成物相の同定と蛍光X線分析による組成の決定を行った。

2.2 BiFeO₃-LaAlO₃ 系薄膜の作製

2.1 で得た焼結体をターゲットに用い、パルスレーザー蒸着 (PLD) 法による薄膜の作製を行った。基板として 773K に加熱した La(0.375wt%)-doped SrTiO₃(100) を用い、1.3Pa の酸素雰囲気中、Nd:YAG レーザーの第4高調波 (λ=266nm) を繰り返し周波数 10Hz で 36000 ショット照射することにより薄膜試料を得た。得られた薄膜について、X線回折による結晶相の同定、および誘電特性の評価を行った。

3 結果と考察

3.1 BiFeO₃-LaAlO₃ 系薄膜の結晶構造

得られた膜について XRD 測定を行ったところ 2θ-ω

スキャンから、すべての薄膜で単相のペロブスカイト相に結晶化しており、011 面のφスキャンから、基板に対してエピタキシャル成長していることが確認できた。

また、回折ピークは、LaAlO₃ 量が増すにつれて高角度側にシフトしており、晶系を擬立方晶として求めた格子定数は、LaAlO₃ 量に対して単調に減少していた。このことから、La および Al が Bi および Fe をそれぞれ置換した固溶体を形成しているものと考えられる。

3.2 BiFeO₃-LaAlO₃ 系薄膜の誘電特性

得られた試料の表面上に、蒸着によって Au 電極を形成し誘電特性の評価を行った。Fedulov ら¹⁾によると、LaAlO₃ 量が増すにつれて強誘電性キュリー温度は低下し、60BFO-40LAO では室温以下になると報告されているが、今回得られた全ての試料において、比誘電率のバイアス依存性で強誘電体的な振る舞いが見られた。そこで、60BFO-40LAO について 2θ_χ-φ スキャン (面内回折) を行ったところ、回折ピーク位置から算出した面内格子定数は、面間格子定数と比べて小さくなっていた。これは、エピタキシャル薄膜が基板からの拘束を受けたためと考えられ、結果として 60BFO-40LAO 薄膜は正方晶系を有することになり、室温においても強誘電性を示したものと考えられる。

参 考 文 献

1) S.A.Fedulov et al., Soviet Phys. Crystal., 9, 428 (1965)

(問合せ先 泉 宏和)

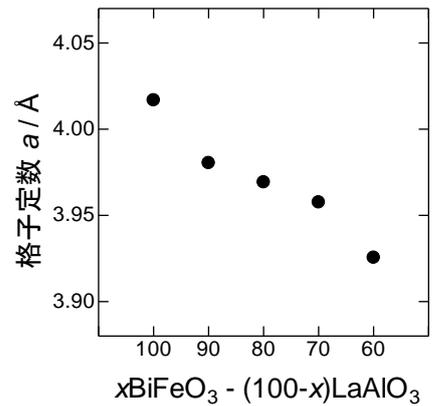


図1. 得られた薄膜の格子定数の組成依存性

5 スパッタリング法によるフレキシブル基板上への酸化物薄膜の作製に関する研究

福住正文

1 目的

液晶パネル、有機ELパネル、電子ペーパーではユーザビリティの向上のために、そのフレキシブル化が望まれている。透明導電膜として実用化されているITOや酸化物亜鉛系材料は柔軟性に乏しく折り曲げることで導電性が劣化する。そこでITOと同等の導電性、光透過性を有し、柔軟性に優れたグラフェンが注目されている。

これまで(株)インキュベーション・アライアンスとの共同研究においてグラフェンを樹脂フィルム上へ湿式成膜してきたが、揮発過程での凝集により十分な導電性が得られていない。そこで本研究では、樹脂フィルムにアンダーコート層をスパッタリング装置で形成し、表面形状および濡れ性について評価した。

2 実験方法

2.1 試料

PETフィルム(東レルミラー、厚さ100 μ m)上にスパッタリング装置を用いてZnO、SrTiO₃、SiC、BN薄膜(膜厚50~60nm)作製し、グラフェンチューブを含む水溶性分酸液を20滴(1滴:容量92 μ l、濃度0.114mg/ml)滴下した。

2.2 表面形状および濡れ性評価

滴下前後の表面形状をFE-SEMで観察し、接触角計でアンダーコートの濡れ性の評価を行った。

3 結果と考察

3.1 表面形状

滴下前のアンダーコートの表面形状を観察したところ、ZnO膜、SrTiO₃膜では緻密な表面構造、SiC膜、BN膜では隙間のある表面構造であった。各種アンダーコート上にグラフェンチューブを含む分散液20滴を滴下した後のFE-SEM観察結果を図1に示す。滴下後の直径をアンダーコート無の場合と比較するとZnO膜、SrTiO₃膜では面積比で0.99と同程度、SiC膜、BN膜では面積比で1.03-1.08と少し大きくなっていった。また、ZnO膜、SrTiO₃膜ではやや凝集する傾向にあるが、SiC膜、BN膜ではエッジ付近では凝集が生じているものの全体として分散する傾向であった。

3.2 濡れ性評価

溶媒を基板上に滴下した場合、その液滴の濡れ拡がり方にはそれを支配する2つの因子がある。1つは、表面の微細な凹凸構造で、表面の凹凸構造によって実表面積

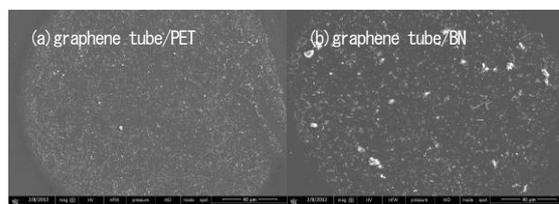


図1 各種アンダーコート上に塗布したグラフェンチューブの分散状態(a)アンダーコート無、(b)BN膜

が見掛けの表面積に比べて大きくなると濡れが強調される。そのためZnO膜やSrTiO₃膜では表面積が大きく濡れにくくなり溶媒の揮発過程で凝集したと考えられる。もう1つの因子としては基板表面の化学状態、すなわち基板の表面張力および基板と液滴の界面張力である。液滴の形を決めているのは、液滴の表面張力、固体の表面張力、液滴と固体の界面張力の横方向の釣り合いである。濡れやすくする、すなわち接触角を小さくするには固体の表面張力が大きな基板を選択する必要がある。表面自由エネルギーの既知の液体で接触角を測定することで固

表1 各種アンダーコートでの水、ジヨードメタンとの接触角と表面自由エネルギー

アンダーコート	接触角(水)	接触角(CH ₂ I ₂)	表面自由エネルギー[mN/m]	非極性の分散成分[mN/m]	極性の水素結合性成分[mN/m]
無	83.6	31.6	43.55	40.58	2.97
ZnO	64.0	45.4	41.80	24.19	17.62
SrTiO ₃	38.5	47.9	58.63	22.99	35.64
SiC	35.3	45.4	60.85	23.85	37.00
BN	17.8	49.8	68.99	20.08	48.91

体の表面自由エネルギーが求められる。表面張力の既知な2種類の液体(水とジヨードメタンCH₂I₂)を用いて各種アンダーコートにおける接触角の測定を行った(表1)。PETフィルムとZnO膜では表面自由エネルギーが近い値となり、同様の濡れ拡がり方になったものと考えられる。しかし、PETフィルムでは極性の成分が小さく水では濡れにくくなったことが考えられる。SrTiO₃膜、SiC膜では表面自由エネルギーは近い値となったが、濡れ拡がり方は異なる挙動を示した。これは膜の表面形状が大きく異なったことが原因と考えられる。BN膜では、表面自由エネルギーがこれらの中で最も高く、分散性も高くなり、極性の成分も大きく分散液に対して濡れやすい性質であることがわかった。

(問合せ先 福住正文)

6 ロータス型ポーラス球状黒鉛鑄鉄の特性評価に関する研究

青木俊憲, 後藤浩二, 園田 司, 稲葉輝彦, 山口 篤, 西羅正芳, 永本正義

1 目 的

鑄鉄は加工性や切削性の良い材料であり、また耐摩耗性や制振性に優れている。その中でも、球状黒鉛鑄鉄は、強度および靱性に優れた材料として知られている。しかし、制振性に乏しいため、その用途が限定されているのが現状である。制振性を改善する方法としてポーラス化が考えられるが、従来のポーラス金属は、気孔周辺に応力集中が生じ非常に脆弱である。これに対し、ロータス型ポーラス金属は気孔が一方方向に配列し、気孔の成長方向には応力が集中しないために優れた強度特性をもつと考えられる。

そこで、鑄鉄において強度を維持しつつ多孔質化することと鑄鉄中の黒鉛の形状の制御を同時に行い、軽量かつ高強度および高制振性を有するロータス型ポーラス球状黒鉛鑄鉄の作製を試みた。これまでの研究で、高圧水素雰囲気中で作製することにより、一方方向に配列した気孔が認められた。しかし、マイクロ組織において、球状の黒鉛と芋虫状の黒鉛がみられ、黒鉛の球状化が十分でない。その原因として、黒鉛の球状化剤の溶け込み不良が考えられる。そこで、十分に黒鉛を球状化させるために、球状化剤の添加方法を検討し、最適な添加方法を見出すことを目的とする。

また、従来の作製方法である高圧ガス法では、暴爆性のある水素を用いるために安全性に問題があった。さらに、高圧ガス雰囲気にするために高圧容器を用いる必要があり、高コストになるという問題もある。これらの問題を解決するために、高圧水素を用いない方法を検討した。この方法は、熱分解してガスを発生する化合物（以下、ガス化合物）を添加することにより気孔を形成する方法（以下、ガス化合物熱分解法）である。この方法を用いてロータス型ポーラス球状黒鉛鑄鉄の作製することも目的とする。

2 実験方法

2.1 作製方法

鑄型鑄造法を用いてロータス型ポーラス球状黒鉛鑄鉄の作製を行った。図1に、鑄型鑄造法によるロータス金属の作製装置の概略図を示す。高圧容器の中に溶解部と冷却部が設けてある。底の穴にセラミックの栓をしたアルミなつぼに球状黒鉛鑄鉄溶製用ベースメタルを約150g入れた。0.5 MPaの水素雰囲気下で、高周波加熱によりベースメタルを約1400~1500℃まで加熱して溶融

金属中に水素を溶解させた後、セラミックの栓を開け、底面を冷却した鑄型へ鑄込んで、下方から上方へ方向凝固させた。また、鑄鉄中の黒鉛を球状化させるために、溶融金属へ黒鉛球状化剤を添加した。

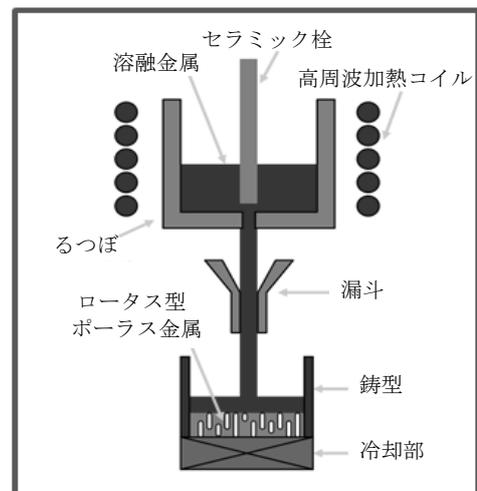


図1 鑄型鑄造法によるロータス金属の作製装置概略図

2.2 添加方法の検討

球状化剤の添加方法を検討するために、球状化剤をるつぼおよび鑄型に添加して、それぞれ試料を作製した。試料の作製は、0.5 MPaの水素雰囲気下で鑄型鑄造法を用いて行った。得られた試料をワイヤーカット放電加工機を用いて切り出し、断面のマクロ組織およびマイクロ組織の観察を行った。

2.3 ガス化合物の検討

ガス化合物の検討を行うために、ガス化合物に TiH_2 および MgH_2 を用いて、それぞれ試料を作製した。試料の作製は、0.1 MPaの雰囲気下で鑄型鑄造法を用いて行った。得られた試料をワイヤーカット放電加工機を用いて切り出し、断面のマクロ組織およびマイクロ組織の観察を行った。

3 結果と考察

3.1 添加方法の検討

図2および図3に、それぞれ球状化剤をるつぼおよび鑄型に添加して作製した試料のマイクロ組織を示す。球状化剤をるつぼに添加した場合、図2に示したように芋虫状の黒鉛が認められた。これは、球状化剤を溶解した溶

融金属の長時間の加熱により、黒鉛の球状化元素である Mg の含有量が時間の経過とともに減少したためであると考えられる。

球状化剤を鋳型に添加した場合、一部の試料で球状の黒鉛が認められた。これらの結果より、球状化剤を鋳型に添加する方法が良いと考えられるが、球状化剤の溶け込みが不安定であるために、球状黒鉛が認められない場合もあった。そこで、球状化剤をゼラチンカプセルに封入して鋳型に添加することにより、比較的安定して球状化剤を溶け込ませることができた。

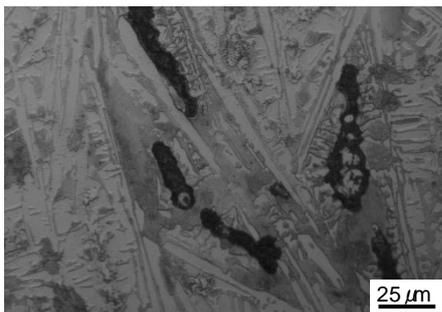


図2 球状化剤をろつばに添加して作製した試料のマイクロ組織

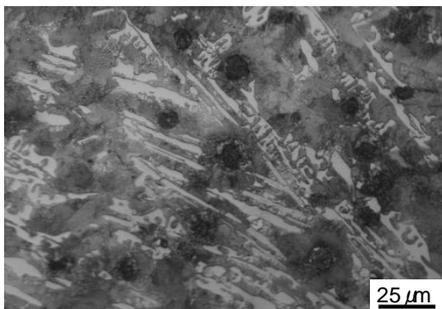


図3 球状化剤を鋳型に添加して作製した試料のマイクロ組織

3.2 ガス化合物の検討

気孔を形成するためのガス化合物の検討を行った。MgH₂を用いて作製した試料では、気孔の形成が認められなかった。しかし、マイクロ組織において球状化した黒鉛が認められた。そのマイクロ組織を図4に示した。これは、MgH₂から分解した Mg が黒鉛の球状化元素として働いたためであると考えられる。また、気孔が認められなかった原因として、MgH₂の分解温度が熔融金属の温度に比べて非常に低いために、激しく反応して熱分解をして、発生した H₂が十分に熔融金属に溶け込まずに外界に逃げてしまったためであると考えられる。

次に TiH₂で作製した試料の断面写真を図5に示した。気孔の形成が認められ、冷却部から10mmまででは、一方向に成長した気孔も認められた。

これらの結果より、TiH₂と黒鉛の球状化剤や TiH₂と MgH₂を組み合わせると同時に添加することにより、気孔の形成と黒鉛の球状化を同時に行うことが可能であると考えられる。

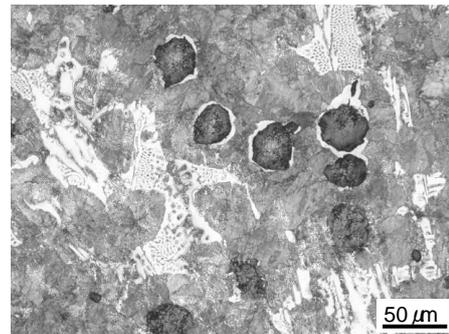


図4 ガス化合物に MgH₂を用いた試料のマイクロ組織



図5 ガス化合物に TiH₂を用いた試料の断面写真

4 結論

球状化剤の添加方法は、粉末状にしたものをゼラチンカプセルに封入し鋳型底面に配置する方法が最適である。鋳鉄でポーラスの形成ができる化合物の探索を行った結果、TiH₂でポーラスが認められた。

(問合せ先 青木俊憲)

7 炭素工具鋼の破面形態に及ぼす水素添加の影響

山口 篤, 園田 司

1 目的

替刃式鋸、チップソー、ヘッジトリーマなどの刃物製品には薄板の炭素工具鋼が使用され、その多くにはめっきなどの表面処理が施されている。その前工程やめっき時に発生した水素が鋼材中に吸蔵され、脆化することが知られている¹⁾。

高強度鋼の水素脆化に関する研究は古くから行われている²⁾ものの、炭素工具鋼の水素脆化挙動と破面形態との関係を詳細に検討した研究は少ない。

本実験では、硬さの異なる炭素工具鋼薄板に水素を添加し、水素脆化挙動を評価した。次に得られた破面の観察を行い、水素添加が破面形態に及ぼす影響を調べた。

2 実験方法

炭素工具鋼薄板には443 HVおよび667 HVに調質したSK85鋼を用い、試験片の形状は4×70×0.5 mmとした。表1に供試材の化学組成を示す。

水素添加は、5 μmの電気Znめっきによって行った。昇温脱離型水素分析装置「エフアイエス(株)製 SGHA-P2」による含有水素量は、5.39 ppm (<623 K、667 HV)であった。

脆化挙動は、3点曲げSSRT (Slow Strain Rate Test) 試験によって評価した。試験には「インストロン社製 5543」を使用し、支持間隔を20 mm、クロスヘッド速度を0.01 mm/sとした。

表1 供試材 (SK85 鋼) の化学組成 (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Fe
0.87	0.19	0.41	0.011	0.009	0.01	0.02	0.13	Bal.

3 結果と考察

表2に3点曲げSSRT試験の結果を示す。443 HVの素材は14 mm以上のたわみを示したが、水素添加材の場合は3.8 mmで素材の30%以下のたわみ量であった。667 HVにおいても同様に、水素添加材のたわみは1.4 mmで素材の21%のたわみ量であった。これらの結果から、5.39 ppmの水素添加により大幅に脆化していることを確認した。

図1に443 HVに調質した素材(a)および水素添加材(b)の起点部付近の破面写真を示す。素材(a)は十分な曲げたわみに対応する伸長ディンプルを呈していた。一方、水素添加材(b)は微細な線状のリッジ模様を有する擬へき開破面を形成していた。

図2に667 HVに調質した素材(a)および水素添加材(b)の破面写真を示す。素材(a)は粒界破面と粒内延性破面の混合破面であるが、水素添加材(b)の場合はほぼ全域で粒界破面となり、その表面は(a)よりも平滑であった。

これらの結果から、水素添加材の破面形態は硬さの増大に伴い、擬へき開から粒界破面へと変化することが分かった。

表2 3点曲げ SSRT 試験結果

		443 HV	667 HV
曲げたわみ z / mm	素材	>14.0	6.8
	水素添加材	3.8	1.4

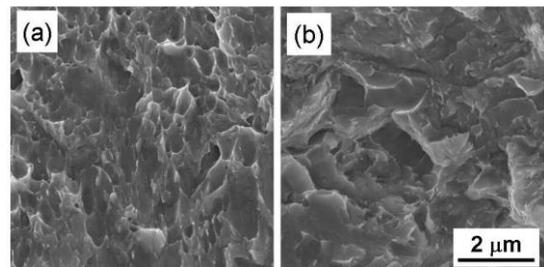


図1 素材(a)と水素添加材(b)の破面(443 HV)

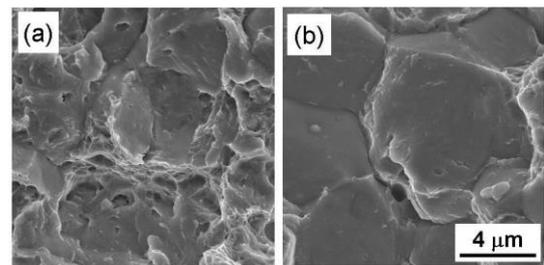


図2 素材(a)と水素添加材(b)の破面(667 HV)

4 結論

水素を添加した薄板炭素工具鋼 (SK85) の破面形態を観察した。炭素工具鋼は種々の硬さに調質されて使用されるため、素材の硬さごとに水素脆化破面の特徴を詳細に調べることが重要である。

参考文献

- 1) 南雲道彦：水素脆性の基礎，内田老鶴圃(2008)。
- 2) 大西敬三：日本金属学会会報，9(1969)576-586。

(問合せ先 山口 篤)

8 はんだ接合用鉛フリーめっき皮膜の作製に関する研究

園田 司, 山口 篤

1 目 的

スズめっき皮膜は低融点であることから、金属製品のはんだ付け性改善に使用されるが、電気・電子部品の接合においては、電子回路の短絡の原因となるウィスカーが発生しないスズ合金めっきが使用される。

これまで、はんだ付け性の改善およびウィスカー発生の抑制を目的とするめっき皮膜としては、スズ-鉛合金めっき皮膜が主流であったが、鉛の環境問題に対応するため、鉛フリーはんだめっき浴として、スズ-銀、スズ-ビスマス、スズ-銅合金めっきなどの種々のスズ合金めっき浴が開発されている。

著者らは、これまでニッケルアレルギー対策用めっき皮膜として、環境にやさしく、資源が豊富な鉄を合金化元素としたスズ-鉄合金めっき皮膜を作製し、耐食性、機械的特性について検討してきた。しかし、スズ-鉄合金めっき皮膜を電気・電子部品に適用するためには、スズ-鉄合金めっき皮膜のはんだ付け性について調べる必要がある。

本研究では、3価の鉄イオンを含むピロリン酸浴¹⁾からスズ-鉄合金めっき皮膜を作製し、めっき皮膜のはんだ付け性に及ぼすフラックスおよび合金めっき皮膜中の鉄含有量の影響を調べた。

2 実験方法

2.1 めっき皮膜の作製

硫酸第1スズ、硫酸第2鉄、ピロリン酸カリウム、添加剤を含む浴を作製し、アノードに炭素または白金めっきチタン板、カソードに銅板を用い、浴温 50℃、pH8 で電析させた。

2.2 はんだ付け性試験

銅板上に約1μmのスズ-鉄合金めっきを行った後、鉛フリーはんだにSn-3Ag-0.5Cuを用い、250℃、浸漬深さ2mm、浸漬速度5mm/s、浸漬時間10sで、レスカ(株)製SAT-5200を使用し、メニスコグラフ法により測定した。

3 結果と考察

3.1 はんだ付け性に及ぼすフラックスの影響

図1に、スズ-5%鉄合金めっき皮膜のはんだ付け性試験の結果を示す。ロジンフラックスの場合、浸漬時間10sでは濡れ時間(張力がゼロになるまでの時間)は測定できなかった。一方、ハロゲンを含むロジンを使用した場合、2.3sであり濡れ性が著しく改善された。

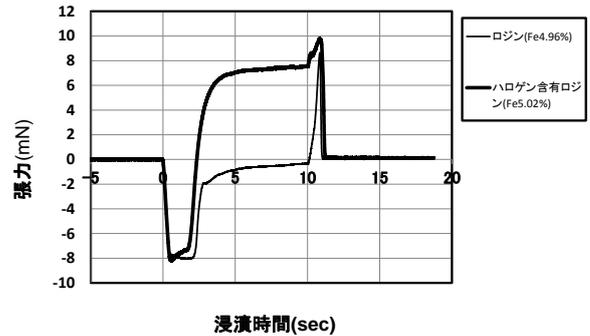


図1 スズ-鉄合金めっき皮膜の濡れ性に及ぼすフラックスの影響

3.2 はんだ付け性に及ぼす皮膜中の鉄含有量の影響

図2に、スズ-鉄合金めっき皮膜の濡れ性に及ぼす鉄含有量の影響を示す。皮膜中の鉄含有量の増大に伴い、濡れ時間は増大する傾向を示したが、この理由として、鉄含有量増大に伴う、皮膜融点の増大が考えられる。

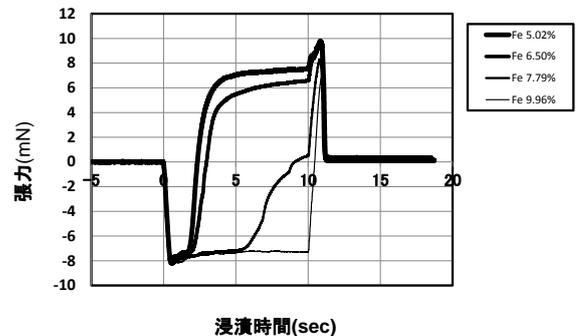


図2 スズ-鉄合金めっき皮膜の濡れ性に及ぼす皮膜中の鉄含有量の影響

4 結 論

ピロリン酸浴から電析したスズ-鉄合金めっき皮膜のはんだ濡れ性について検討した結果、鉄含有量 7.8%以下の皮膜では、濡れ時間が10s以内であった。

参 考 文 献

- 1) 園田 司, (一社)表面技術協会関西支部第14回関西表面技術フォーラム要旨集, 35(2012)

(問合せ先 園田 司)

9 被めっき物表面の清浄化とその評価に関する研究

山岸憲史

1 目的

めっき加工では、素材表面に付着している汚れを完全に除去することが、はく離等のめっき不良を防止するための重要な要素となる。一般的には、有機溶剤やアルカリ性溶液を用いた脱脂洗浄処理が施されている。これに代わる処理として、排水を出さない乾式法で低コスト化が期待できる紫外線(UV)洗浄処理¹⁾をめっき前処理に導入する研究を行っている。今回は、UV照射による処理環境の測定結果および素材表面の清浄化評価について検討した結果を報告する。

2 実験方法

SUS304製薄板に汚れとして合成炭化水素系切削油を極少量塗りつけたものを試験片として、セン特殊光源(株)製の光表面処理実験装置(PL17-110)を用いてUV洗浄処理を施した。この装置には、160mm角型、公称110Wの低圧水銀ランプ(UVランプ)が使用されており、主に254nmと185nmのUV光を照射する。処理室中央、ランプ下70mm位置に設置したUV-C(<280nm)センサーにより照度測定を行った。UV照射により発生するオゾン(O₃)について、オゾン濃度計(MK Scientific, Inc.製SM-70H)を用い、排気弁の開閉度に対する濃度変化を測定した。処理した試験片表面のぬれ性評価に接触角測定を行った。汚れの残留量については、フーリエ変換赤外分光分析装置(FT-IR)を用いて測定した炭化水素の吸光度(Wavenumber: 2921.6cm⁻¹)をもって評価・検討した。各種洗浄処理後にめっきを施した試料により、90度折り曲げ試験を行い、密着性を比較した。

3 結果と考察

3.1 UV処理環境の測定

UVランプを点灯してからの時間(点灯時間)に対するUV照度およびO₃濃度を図1に示す。排気弁:半開の条件では、ランプを点灯してからUV照度が一定になるまで2~3分、O₃濃度が一定になるまで10分程度掛かることがわかった。また、ランプを消灯するとO₃濃度は急速に低下し、消灯30s後にはほぼ0ppmになった。

3.2 UV洗浄効果の評価

UV洗浄処理は、UV照度が一定となるランプ点灯3分後にシャッターを開けてUV照射を開始した。図2にUV処理時間に対する接触角および炭化水素の吸光度を示す。UV処理により接触角が小さくなりぬれ性の

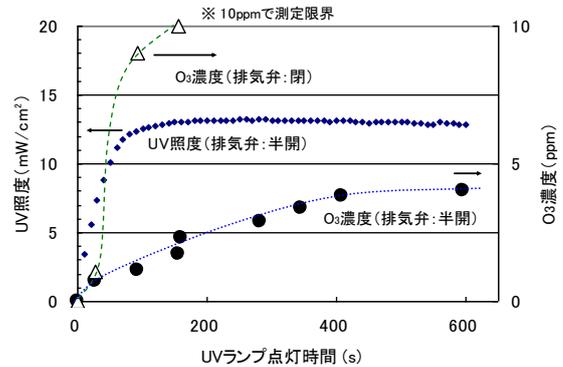


図1 ランプ点灯時間とUV照度およびO₃濃度の関係

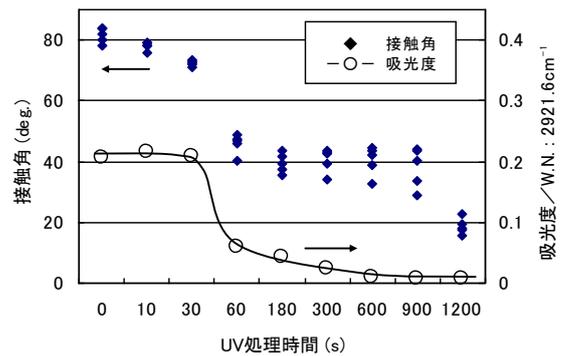


図2 UV処理時間と汚れ除去効果の関係

改善がみられた。しかしながら、ぬれ性が改善されたUV処理60~300s後において、炭化水素がまだ検出されることは、汚れが完全に除去されていないことを示している。90度折り曲げ試験の結果より、UV処理600s以上で顕著な密着性の向上が見られ、同等のぬれ性を示すUV処理60~300sとは明らかに異なった。

4 結論

UV洗浄処理により十分な脱脂効果が得られたかを判断するには、ぬれ性のみで簡便に評価することは難しいことがわかった。信頼性のあるUV洗浄を実施するにはUV照度とO₃濃度の管理が重要であり、装置のエイジングおよび排気弁操作の適正化を考慮した作業条件設定が必要であることがわかった。

参考文献

- 1) スリーボンド・テクニカルニュース 17 (1987)

(問合せ先 山岸憲史)

10 機能性高分子を用いる光機能性有機-無機ハイブリッド材料の作製方法に関する研究

石原マリ, 平瀬龍二, 磯野禎三, 柏井茂雄, 中野恵之

1 目的

パソコンやインターネットの普及により、情報の蓄積・加工を手軽に行えるようになった。今後、さらに多くの情報の蓄積や複雑な情報処理を高速で行えることが望まれる。CD-RW, DVD-RWなどの書き換え可能型光メモリは、大容量の情報蓄積（高密度記録）や高速応答の可能性を有している。無機系材料を用いて実用化されているが、今後求められる高密度記録や高速応答のために、有機色素などの有機材料の利用が有望視されている。当センターでは、書き換え可能型光メモリなどへの応用を目指し、新しいタイプの光機能性材料として、有機-無機ハイブリッド材料を創製した^{1,2)}。この薄膜（SWN / NK3175薄膜）に紫外光を照射すると、通常は光応答性を示さない有機色素（NK3175）に基づく電子吸収スペクトルは著しく変化する。本材料を実用材料に近づけるためには、光応答性能をさらに向上させることが重要と考えられる。

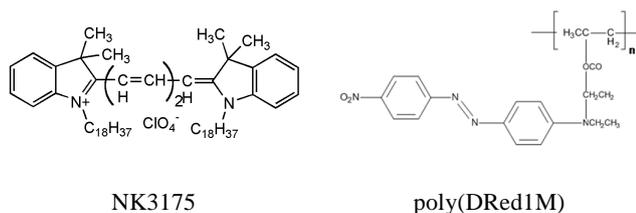
本研究では、光照射によりさらに大きな電子吸収スペクトル変化を示す薄膜の作製を目的として、機能性高分子を利用する薄膜作製方法を検討した。

2 実験方法

2.1 用いた化合物

有機色素としてシアニン色素 NK3175、機能性高分子としてアゾベンゼンを有するフォトクロミック高分子 poly(DRed1M)を用いた。poly(DRed1M)のモノマーを含む薄膜にレーザー光を干渉露光すると、平滑な薄膜表面がレリーフ状に変化する³⁾。本実験では通常の可視光露光であるが、poly(DRed1M)の有するこのような特性が本研究に有効に働くことを期待した。

無機材料として、層状化合物 $[(Mg_{26}Li_{133})(Si_4O_{10})(OH)_2]Na_{133}$ (SWN)と SWN を四級アルキルアンモニウム塩で化学修飾した SPN を用いた。



2.2 ハイブリッド薄膜の作製とその光応答性評価

2.2.1 SWN, NK3175 および poly(DRed1M)の複合薄膜

イオン交換水に分散させた SWN (0.05 g / 5 ml)と NK3175 (1.5×10^{-6} mol / 10 ml) のエタノール溶液を混合し、60°Cで 22 時間、500 rpm で攪拌して得られた液体（混合液 A）に、poly(DRed1M) 0.00040g を溶解させた $CHCl_3$ 溶液 5 ml を混合し、石英ガラス基板にキャスト法により製膜後、乾燥させて試料 1 とした。

2.2.2 poly(DRed1M)薄膜上の SWN / NK3175 薄膜

poly(DRed1M)スピコート薄膜を石英ガラス基板の上に作製し、その上に混合液 A からスピコート膜を作製後、乾燥させて試料 2 とした。

2.2.3 SWN および NK3175, SPN および poly(DRed1M)の複合薄膜

SPN (0.05 g / 5 ml)を THF 中に分散させ、これに poly(DRed1M) の THF 溶液 (0.00052g / 5 ml) を混合して、60°Cで 22 時間、500 rpm で攪拌した（混合液 B）。混合液 A と混合液 B を所定の割合（混合液 A : 2 ml、混合液 B : 2 ml ; 混合液 A : 4 ml、混合液 B : 0.5 ml）で混合し、石英ガラス基板にキャスト法により製膜後、乾燥させてそれぞれ試料 3-1、試料 3-2 とした。

試料の光応答性は、可視光照射前後の電子吸収スペクトルにより評価し、SWN / NK3175 薄膜の場合と比較した。

3 結果と考察

3.1 poly(DRed1M)の電子吸収スペクトル

poly(DRed1M)薄膜の電子吸収スペクトルにおいて、480 nm に吸収極大を示すブロードな吸収バンドが観測された。これは、アゾベンゼンのトランス体とシス体に基づく吸収バンドの重ね合わせであると考えられ³⁾、吸収極大波長よりも長波長側および短波長側の光照射によりフォトクロミック反応が生じると考えられる。そこで、試料に波長 530 nm および 436 nm の光を照射した前後の電子吸収スペクトルを調べることとした。

3.2 ハイブリッド薄膜の光応答性

試料 1 に可視光 ($\lambda = 530$ nm) を照射すると、NK3175 に基づく吸収バンド ($\lambda_{max} = 650, 605$ nm) の吸光度はわずかに減少した (図 1)。これは、SWN / NK3175 薄膜の場合と同様の変化であったが変化量は小さく、光応答性能の向上には至らなかった。SWN / NK3175 薄膜に可視光照射してもスペクトル変化は観測されなかったが、poly(DRed1M)を複合化した試料 1 に

においては、可視光照射により poly(DRed1M)のフォトクロミック反応が生じ、この影響により NK3175 に基づく吸収バンドの強度が変化したと考えられる。

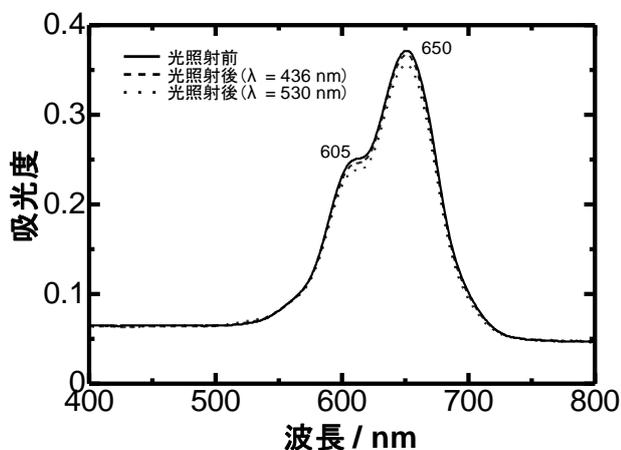


図1 SWN / NK3175, poly(DRed1M) 薄膜 (試料1) の電子吸収スペクトル

試料2に可視光 ($\lambda = 436 \text{ nm}$, 530 nm) を照射した場合には、NK3175 に基づくスペクトル変化はほとんど観測されなかった (図2)。室温暗所で5日間保存すると、SWN / NK3175 薄膜の場合と異なり、NK3175 に基づく650 nm の吸収バンドは照射前よりも大きくなり 605 nm に基づく吸収バンドはわずかに小さくなった。室温暗所保存によって poly(DRed1M) シス体からトランス体への異性化が進んだと考えられ、この影響により SWN / NK3175 薄膜の構造に何らかの変化が生じたためではないかと考えられる。

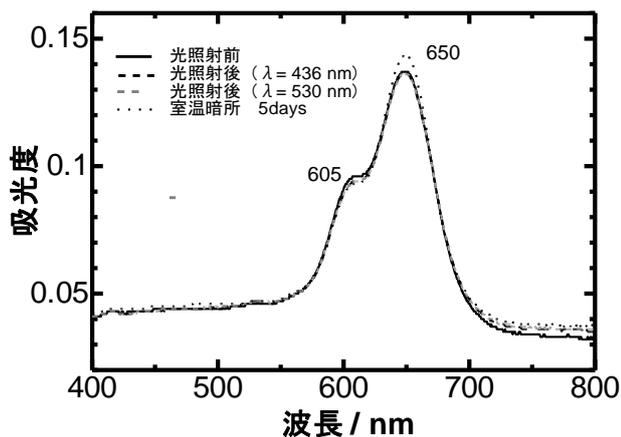


図2 poly(DRed1M)薄膜上のSWN/NK3175 複合薄膜 (試料2) の電子吸収スペクトル

試料3-1に可視光 ($\lambda = 436 \text{ nm}$, 530 nm) を照射した場合には、NK3175 に基づくスペクトル変化は観測されなかった。一方、poly(DRed1M)の含有割合が小さい試料3-2の場合にはわずかながらスペクトル変化が認められた (図3)。SWN / NK3175 薄膜の場合と同様の変化であったが変化量は小さく、光応答性能の向上には至らなかった。試料3-1においては、NK3175 に対して poly(DRed1M)が過剰に存在していると考えられ、NK3175 分子の構造変化に必要な空間が不足していた可能性が考えられる。

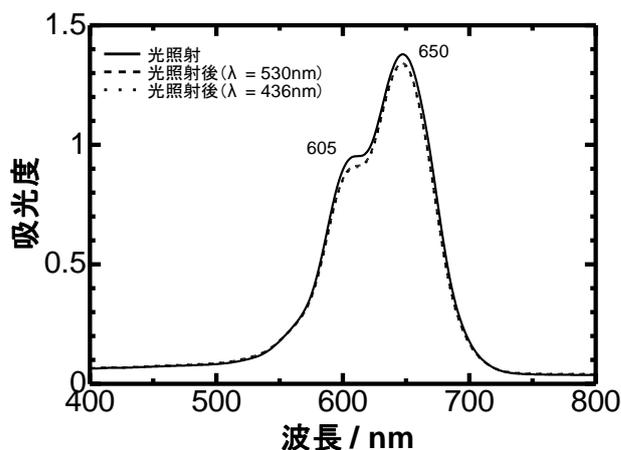


図3 SWN および NK3175, SPN および poly(DRed1M)の複合薄膜 (試料3-2) の電子吸収スペクトル

4 結論

SWN / NK3175 薄膜の光応答性能向上を目的として、アズベンゼンを有するフォトクロミック高分子を複合化してハイブリッド薄膜を作製し、その光応答性を電子吸収スペクトルにより調べた。その結果、SWN / NK3175 薄膜の場合と比較して、作製した薄膜に照射して得られる NK3175 に基づくスペクトル変化は小さく、光応答性能向上には至らなかった。ハイブリッド薄膜作製条件 (濃度、温度、膜厚) をさらに詳細に検討することにより、光応答性能向上のための有用な知見を得ることができると考えられる。

参考文献

- 1) M. Ishihara, R. Hirase, M. Mori, H. Yoshioka, and Y. Ueda, *Thin Solid Films*, **518**, 857(2009).
- 2) 特許第 5099321 号 (機能性薄膜及びその製造方法)
- 3) A. Natansohn and P. Rochon, *Chem. Rev.*, **102**, 4139(2002).

(問合せ先 石原マリ)

11 エレクトロスプレーデポジション法による光応答性 ハイブリッド薄膜の作製に関する研究

石原マリ, 中野恵之

1 目 的

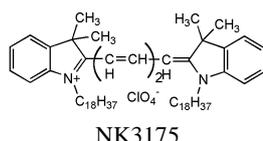
昨今の情報化社会の進展により、記録媒体のますますの高密度記録化が望まれている。CD-RW、DVD-RW などの光メモリ用材料として現在用いられている無機系材料に対して、有機材料の利用が有望視されている。当センターでは、新しいタイプの光機能性材料として有機色素と無機層状化合物からなる有機-無機ハイブリッド薄膜を創製し^{1,2)}、その高性能化を検討している。エレクトロスプレーデポジション (ESD) 法は、新機能の発現などが期待されるナノメートルサイズの粒子の作製方法として注目されている。これまでに作製した ESD 法による有機-無機ハイブリッド薄膜はキャスト法やスピコート法により作製した場合よりも薄く、光応答性もわずかであった³⁾。

本研究では、有機-無機ハイブリッド薄膜の光応答性能向上のための薄膜作製条件を見出すことを目的として、ESD 法により作製した有機-無機ハイブリッド薄膜の膜厚と光応答性との相関について調べた。

2 実験方法

2.1 用いた化合物

無機材料として、層状化合物 [(Mg_{2.67}Li_{0.33})(Si₄O₁₀)(OH)₂]Na_{0.33} (SWN)、有機色素として NK3175 を用いた。



2.2 ESD 法による SWN / NK3175 薄膜の作製とその光応答性評価

イオン交換水に分散させた SWN (0.05 g / 5 ml) と NK3175 (1.7 × 10⁻⁶ mol / 5 ml) のエタノール溶液を混合し、60°C で 24 時間、500rpm で攪拌後、石英ガラス基板上に ESD 法により、印加電圧 20kV、押出圧力 0.001mPa で製膜して試料 (ESD 薄膜) とした。SWN / NK3175 薄膜の光応答性は、紫外光 (λ_{max}=254 nm) 照射前後の電子吸収スペクトル変化により評価した。

3 結果と考察

ESD 薄膜 (膜厚 約 780 nm) に紫外光を照射すると、電子吸収スペクトルにおいて NK3175 に基づく吸収バンド (λ_{max} = 650, 605 nm) の吸光度は減少し、新たな吸収バンド (λ_{max} = 530, 410 nm) が観測され (図 1)、

キャスト法やスピコート法により作製した薄膜¹⁾と同様の光応答性が認められた。ESD 法で作製した膜厚がより薄い薄膜 (膜厚 約 170 nm)³⁾と比較してスペクトル変化は大きかった。スピコート膜およびキャスト膜の場合と異なり、室温暗所で保持すると、650 nm の吸収バンドは照射前よりも大きくなったのに対し、605 nm の吸収バンドは小さくなった。また、再び紫外光を照射すると、650 nm の吸収バンドの吸光度はわずかに減少したが、スピコート膜およびキャスト膜の場合と異なり、605 nm の吸収バンドの吸光度はほとんど変化せず、530 nm の吸収バンドも観測されなかった。このように、スピコート膜およびキャスト膜の場合とは異なるスペクトル変化も認められた。このことから、スピコート膜やキャスト膜の場合と比較して、ESD 薄膜の構造に何らかの相違点があることが示唆される。

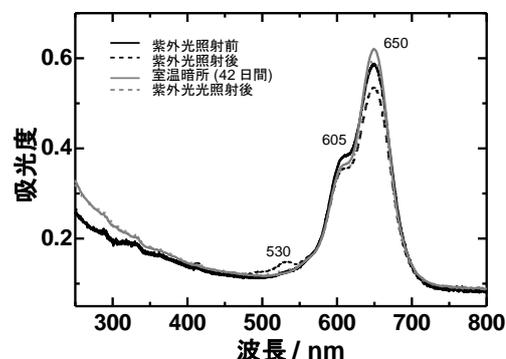


図 1 ESD 法により作製した SWN-NK3175 ハイブリッド薄膜 (膜厚 約 780 nm) の電子吸収スペクトル

4 結 論

ESD 法により作製した SWN - NK3175 ハイブリッド薄膜において、膜厚を大きくすると光応答性能が向上することがわかった。

参 考 文 献

- 1) M. Ishihara, R. Hirase, M. Mori, H. Yoshioka, and Y. Ueda, *Thin Solid Films*, **518**, 857(2009).
- 2) 特許第 5099321 号 (機能性薄膜及びその製造方法)
- 3) 兵庫県立工業技術センター研究報告書、第 21 号、p. 25(2012).

(問合せ先 石原マリ)

12 プラスチック成形簡易金型の作製に関する研究

佐伯光哉, 後藤泰徳

1 目的

工業製品の軽量化、コストダウンのために部品の樹脂化が進んでいる。しかし、成形金型作製のための先行投資、作製までの試行錯誤に伴う時間が樹脂化を阻む要因となっている。金型作製までに、設計中の CAD データと RP (ラピッドプロトタイピング) を用いた簡易金型を作製できれば製品に予定されている樹脂 (熱可塑性のポリプロピレンなど) を用いてプロト模型が試作できるため、製品の企画段階で形状と質感の確認が可能となり最適化、短納期化につながる。そこで、RP を利用した射出成形が可能な簡易金型の作製技術について検討したので報告する。

2 実験方法

樹脂を流し込む部分を RP により作製し、中子型として金属製の金型に装填することで簡易金型として射出成形に使用することについて検討した。

2.1 RP による中子型の作製方法

中子型作製に用いた RP は紙積層方式で、使用した紙材の厚みは 0.13mm である。CAD データより変換した STL 形式のデータより中子型の造形を実施した。造形後、サンドペーパーで表面を滑らかにし、射出成形中に発生する樹脂圧で積層した紙の間への樹脂の侵入を防止するためシアノアクリレート系接着剤を塗布して表面を強化した¹⁾。

2.2 成形実験の方法

射出成形機は、東洋機械金属工業(株)製 Si-100V を使用し、射出操作に伴う射出圧力、射出速度 (スクリュウの移動速度) はモニタ用のセンサにより測定した。樹脂は熱可塑性のポリスチレン (東洋スチロール(株)製 トーネスチロール G200) を使用した。金型には冷却のための工夫は特に施していない。

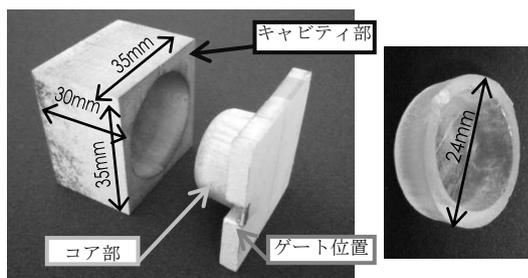


図1 RP で作製した中子型(左)と成形物(右)

3 結果

3.1 RP による中子型の作製

作製した中子型を図 1 (左) に示す。目的とする成形品はキャップ形状であるため中子型はコア部、キャビティ部から構成される。中子型の曲面部分には積層した紙シートの段差が木目状に見られるが、設計形状に合致した中子型を作製することが可能であった。

3.2 成形実験

成形は、中子型の強度を配慮して最小限の射出圧力で樹脂を充填させるため、あらかじめ JIS K7210 の方法で樹脂の温度と MFR (melt flow rate) の変化を測定した。その結果 MFR が 20g/10min となる 230℃に成形機シリンダ中心部の温度を設定し、図 2 に示すような射出条件 (樹脂圧力、射出速度) において型内への樹脂の充填が確認できた。また射出充填後の保圧により中子型が破損したため保圧操作は実施しなかった。

作製した成形物を図 1 (右) に示した。成形品重量はスプールも含めて 5.4g であり、中子型には 4° の抜き勾配で脱型が可能であった。1 個の中子型で損傷するまで 10 回の成形ができた。

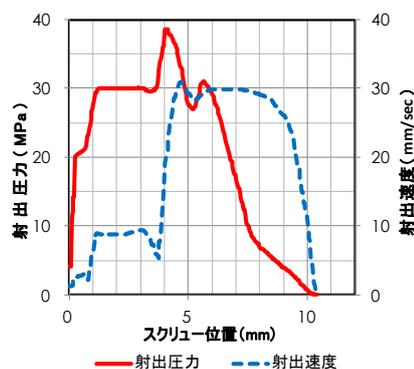


図2 射出成形時の射出圧力、射出速度の変化

4 結論

RP 製の中子型を用いて熱可塑性樹脂の射出成形が可能となった。成形品表面の平滑性が十分でないが、企画段階で本生産で使用する樹脂による成形品を確認することができる。

参考文献

- 1) 佐伯光哉, 兵庫県立工業技術センター研究報告書, 21, 27, (2012) (問合せ先 佐伯光哉)

13 チオフェン系有機半導体材料に関する検討

平瀬龍二, 石原マリ

1 目的

工業技術センターでは、プリントドエレクトロニクス用有機半導体材料の創製を目指し、溶解度向上を目的としてアルキル基を導入したチオフェン系の有機半導体材料の開発を行ってきた結果、適切な鎖長のアルキル基を芳香環コアの片側のみへ導入することにより有機溶媒への溶解性が向上することを見出した¹⁾。本研究では開発したモノアルキル置換有機半導体材料を用いて真空蒸着及びキャストにより電界効果トランジスタ (FET) を作製し、FET特性を評価することで、FET作製プロセスの適正について調べた。

2 実験方法

2.1 原材料

有機半導体試料は図1に示すAC4誘導体を用いた。それぞれの化合物は文献記載の方法により合成した²⁾。基板は楕型電極付きSi/SiO₂基板 (NTTアドバンステクノロジー(株)製) を、ピラニア溶液中で洗浄した後、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) 蒸気により処理して用いた。

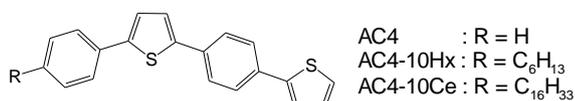


図1 合成した有機半導体試料

2.2 製膜および材料評価方法

真空蒸着 (約10⁻⁵ Torr) およびキャスト (クロロベンゼン溶液) により基板上へ材料薄膜を作製し、ボトムコンタクト型デバイスとした。この材料薄膜について、X線回折 (Rigaku SmartLab) およびFET評価 (Keithley 4200 SCS) を行った。

3 結果と考察

表1に材料薄膜の作製方法および作製したデバイスのFET評価結果を示す。AC4へのアルキル基の導入によるキャリア移動度の向上については既に報告済みである¹⁾。真空蒸着法およびキャスト法から作製した薄膜によるFETのキャリア移動度は全ての材料についてキャスト法の場合が高い値であり、開発したモノアルキル置換有機半導体材料が溶液プロセスに適した材料であることを示している。図2に示すAC4-10Hxの回折パターンからわかるように、キャスト膜から得られる回折ピークは真空蒸着膜のものよりシャープであり結晶性の高い膜である。

このために、キャスト膜より作製したFETの性能が優れていると考えている。驚くことに、1次回折ピークから算出した薄膜の面間隔は、真空蒸着膜に比べて2倍であった。真空蒸着膜における面間隔はほぼ1分子長に相当していることから、キャスト膜ではバイレイヤー構造を形成していると推測できる。現段階では、バイレイヤー構造とFET性能との関連は不明であるが、今後の研究で明らかにする予定である。

表1 薄膜の作製方法およびFET評価結果

材料	製膜方法	キャリア移動度 (cm ² /Vs)	閾値電圧 (V)
AC4	真空蒸着	0.000008	-24.3
	キャスト	0.0016	-19.6
AC4-10Hx	真空蒸着	0.00027	-15.8
	キャスト	0.013	-15.8
AC4-10Ce	真空蒸着	0.00021	-19.9
	キャスト	0.0017	-25.8

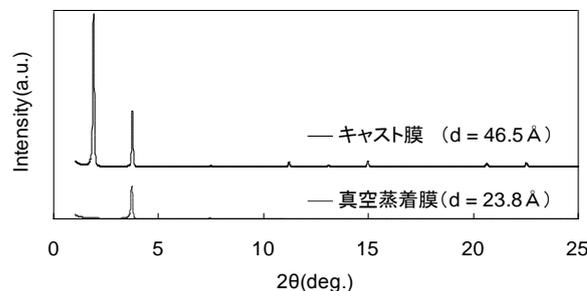


図2 AC4-10Hx薄膜の回折パターン

4 結論

チオフェン系有機半導体材料へアルキル基導入した材料は、溶液プロセスに適した材料であることがわかった。

謝辞

本研究を行うに当りご協力頂きました京都工芸繊維大学の堀田収教授、山雄健史先生ならびに研究室の皆様住友精化(株)の関係者の方々に感謝致します。

参考文献

- 1) 平瀬龍二, 石原マリ, 兵庫県立工業技術センター研究報告書, 21, 26, (2012).
- 2) 特許公開2009-155318.

(問合せ先 平瀬龍二)

14 ゴム表面の撥液性の向上のための表面改質法の開発

本田幸司, 長谷朝博, 磯野禎三

1 目的

本研究では、フッ素系高分子の添加およびゴム材料表面への微細構造の形成を組み合わせ、ゴム材料の撥水撥油性の向上を目的としている。

本報告では、含フッ素共重合体を添加したゴム表面における、含フッ素共重合体の分散状態を X 線光電子分光 (XPS) の深さ方向分析により評価した。また、ゴム表面のぬれ性の向上を目的として、ナノインプリント法によるゴム表面への微細構造の形成について検討した。

2 実験方法

2.1 試料の調製

各種含フッ素共重合体は、ラジカル重合により合成し、所定の配合割合でゴムに混練した。混練後、平板状の金型を用いてプレス成形を行った。

2.2 XPS による深さ方向分析

成形品を用いて、アルゴンガスクラスタライオン銃 (GCIB) を用いたスパッタによる XPS の深さ方向分析 (ULVAC-PHI 製, VersaProbeII) を行った。スパッタは、加速電圧 5 kV、0.25 min 毎に行った。

2.3 微細構造の形成

微細構造形成の検討はナノインデント (MEISYO KIKO. Co. Ltd.製, NANOIMPRINTER NM-0401) を用いて、373 K で予備成形後、加硫温度にてナノインプリントを行った。ナノインプリント後の表面は、走査型プローブ顕微鏡 (SPM, SII Nanotechnology 製, E-sweep) により観察を行った。

3 結果と考察

3.1 深さ方向分析

図 1 に天然ゴム (NR) に含フッ素共重合体を添加した試料における XPS の深さ方向分析の結果を示す。

スパッタ時間の経過に伴い、フッ素の割合が減少していき、5 分後にはフッ素が検出されなくなったことがわかる。既報りの XPS の分析結果では、含フッ素共重合体を添加したゴム表面に含フッ素共重合体が存在していることが明らかになっていたが、今回の分析により、ゴムの極最表面に含フッ素共重合体が濃縮していることが明らかになった。

3.2 微細構造の形成

ラインパターンを有するモールド (図 2 (a)) を用いて NR 表面に微細構造形成を試みた。まだ不完全ではあ

るが、ナノインプリント後の NR 表面にはモールドの形状を反映した構造が確認された (図 2 (b))。以上のことから、ゴム材料においてもナノオーダーの微細構造の形成が可能であることが示唆された。

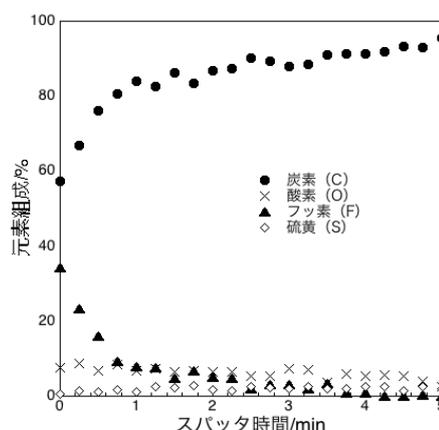


図 1 含フッ素共重合体含有 NR の深さ方向分析

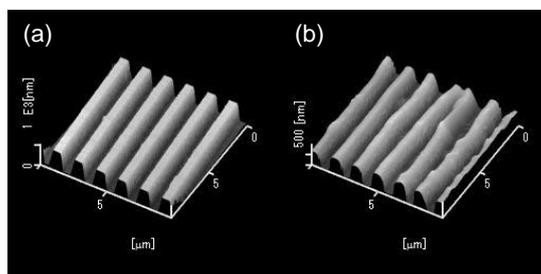


図 2 SPM 像, (a) モールド表面, (b) ナノインプリント後の NR 表面

謝 辞

フッ素系試薬の一部を提供していただいたダイキン工業株式会社に厚く御礼を申し上げます。本研究の成果の一部は、平成 24 年度物質・デバイス領域共同研究拠点での共同研究の成果を含んでおり、研究支援いただいた九州大学 高原淳教授に厚く御礼を申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 本田幸司, 鷲家洋彦, 長谷朝博, 磯野禎三, 柏井茂雄, 兵庫県立工業技術センター研究報告書, 21, 21 (2012)

(問合せ先 本田幸司)

15 インターネットを介したモニタリング・マニピュレーションシステムの製作

安東隆志

1 目 的

各家庭に電気、水道、ガスが供給されるのと同様に、インターネットは情報を供給するインフラとなっている。利用法としてはウェブサイトの閲覧、ソーシャルメディアによる情報発信が一般的である。しかし、この情報インフラを活用することによって、工業技術にも役立てることができる。たとえば、アプリケーションの作成によって、機器の遠隔モニタリングや操作が可能である。そこで、当センターに敷設されたローカルエリアネットワーク(LAN)を通じて機器の遠隔操作などを実行するためのシステムを試作し、工業技術におけるインターネットの一つの身近な活用事例を紹介する。

2 LAN における遠隔操作システムの試作

2.1 サーバ/クライアントプログラムの作成

LAN を利用して情報通信を行うためにはサーバプログラムとクライアントプログラムを VisualC++ で作成した。サーバとクライアントはセンター内 LAN におけるプライベート IP アドレスにより互いに照合する。両者はほとんど対等な関係であるが、サーバプログラムをクライアントプログラムよりも先に起動し、クライアントからの待ち受け状態にする必要がある。ウィンドウ OS が有するマルチスレッド機能を利用することで、アプリケーションプログラムの作成では、サーバ/クライアントプログラムの動作を意識する必要はない。

2.2 OpenGL による 3D グラフィックス表示

OpenGL は、その名の通り、一般利用者に公開されたグラフィックスライブラリであり、3D グラフィックスの表示に必要な多くのコマンドを提供してくれる。これ呼び出せば、C 言語などのプログラミング言語によるグラフィックス処理が容易となる。

2.3 微小ドリル加工計測システムへの適用

本研究では、当工業技術センターで試作開発した微小ドリル加工計測システムへの適用を試みた。微小ドリル加工計測システムは図 1 に示すように、磁気浮上ステージを活用して、直径 0.1mm 以下の微小ドリル加工に発生する力とトルクを計測するシステムである。磁気浮上ステージは作業者とインターフェイスするためのノート PC で操作できる。本研究では、このノート PC をサーバとすることにより、クライアント PC から LAN を経由して遠隔操作する。ステージ上には直径 5 mm 程度のプラスチック製歯車を固定しており、LAN を経由して磁気浮上ステージを遠隔操作し、プラスチック歯車に微小ドリル加工を行う。

3 遠隔操作実験

3.1 遠隔操作システム

図 2 に試作した遠隔操作システムを示す。作業現場に設置された微小ドリル加工計測システムがサーバとなり、ノート PC がクライアントとなって LAN を通じて遠隔操作を行う。また、図 3 に示すように、クライアント側ノート PC はジョイスティックで構成されるマニピュレーションシステムと USB を介して接続されており、ジョイスティックを操作することにより、磁気浮上ステージを遠隔操作できる。ジョイスティックの角度データはステージの XYZ 位置を指示するデータとしてクライアントから作業現場に設置されたサーバに伝送され、微小ドリル加工計測システムの磁気浮上ステージを動作させる。

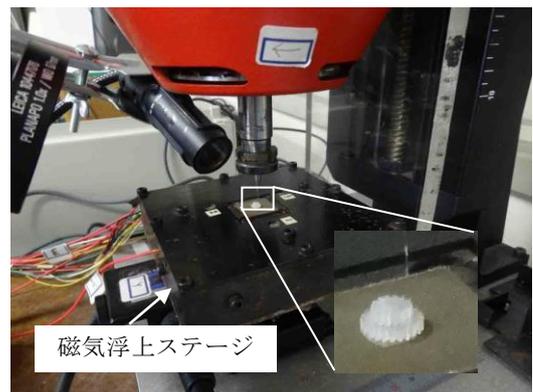


図 1 微小ドリル加工計測システム



図 2 遠隔操作システム

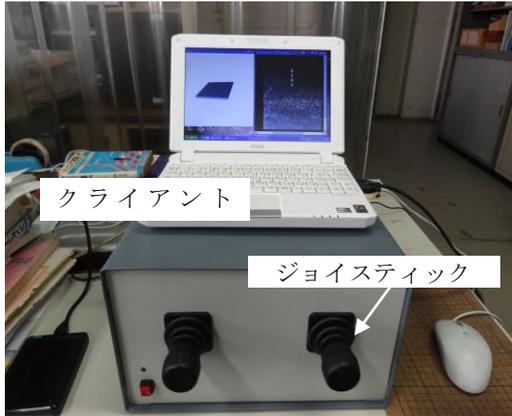


図3 ジョイスティックを用いた遠隔マニピュレーションシステム

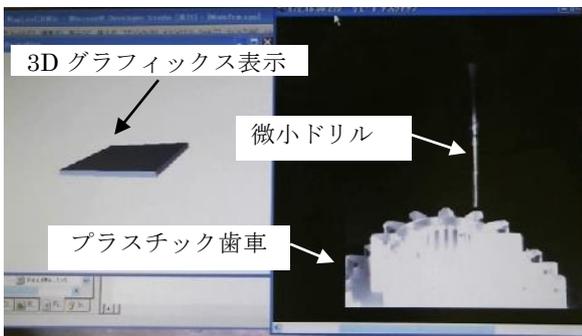


図4 3D 表示と微小ドリル加工映像

逆に図4に示すように、非接触変位センサーで計測されるステージの XYZ 位置データは作業現場に設置されたサーバーからクライアントに伝送され、その様子はステージを模擬する 3D グラフィックスでクライアント PC のディスプレイに表示される。本研究では、磁気浮上ステージの上端面を板状の直方体として 3D グラフィックス表示している。また、磁気浮上ステージの動作の様子をカメラによって取得した映像をクライアント PC のディスプレイに 3D グラフィックスと同時に映し出し、加工の状況をモニタリングしている。微小ドリル加工計測システムには直径 0.1mm の微小ドリルを高速スピンドルで回転する。クライアントからの遠隔操作によってプラスチック歯車が設置された磁気浮上ステージが上下し、微小穴加工できるように設定されている。

3.2 遠隔操作実証実験

図5に示すように、本実験では、ノート PC とマニピュレーションを組み合わせたクライアントシステムを職員が常駐する別室に設置し、作業現場に設置した微小ドリル加工計測システムを遠隔操作する実験を試みた。

まず、ジョイスティックを操作して磁気浮上ステージの動作を 3D グラフィックスで確認したところ、ジョイ

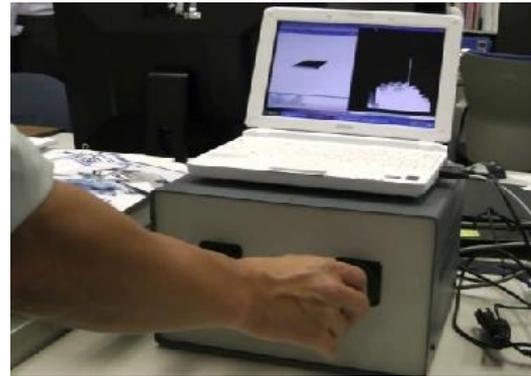


図5 ジョイスティックによる遠隔操作

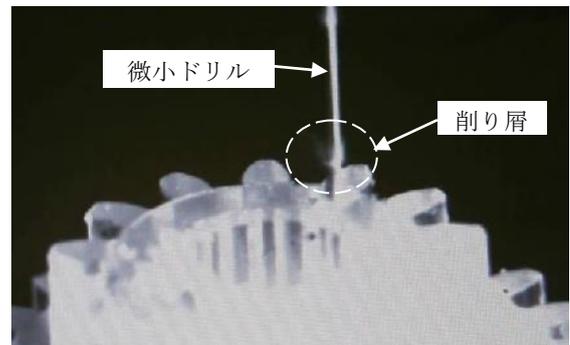


図6 遠隔操作による微小ドリル加工

スティックの動きに 3D グラフィックスがほとんどリアルタイムで追従することを確認した。

次に、クライアント PC のディスプレイに映し出された磁気浮上ステージの動作は、3D グラフィックスの動作よりも 0.1~0.2 秒程度遅延するが、遠隔操作に支障はなかった。

最後にジョイスティックを操作して微小ドリルをプラスチック歯車に接触させ、微小ドリル加工を行ったところ、削り屑が発生し、ドリル加工を遠隔実施可能なことを確認した。

4 結 論

本研究では、LAN を介した遠隔操作システムを試作し、微小ドリル加工計測システムの遠隔操作実験を行った。その結果、LAN を介して加工の様子をモニタリングすると同時に微小ドリル加工計測システムの遠隔操作が可能なることを確認した。当研究で得られた知見は、種々の計測器、工作機械、ロボットなどにも活用することができる。

(問合せ先 安東隆志)

16 金属との反応による SiC セラミックスの粗取り加工技術に関する研究

平山明宏, 阿部 剛, 安東隆志, 吉岡秀樹

1 目 的

現在、ダイス鋼や超硬合金製の金型に替わって、極めて高硬度で耐摩耗性が良く、高温強度にも優れている炭化珪素(SiC)セラミックス製の金型が求められている。ところが、SiC セラミックスは機械加工が困難なため、その実用化が遅れているのが現状である。現在は、高価なダイヤモンド工具を用いた切削加工やダイヤモンド砥粒を電着した工具による研削加工が行われている。この場合、微小な切り込み量でしか加工ができないため、膨大な加工時間を要する上、工具コストも増大する。機械加工以外にも、焼結前に SiC セラミック粉末を固めたものを加工する方法や金型を用いて直接、部品形状の焼結体を得る方法も検討されている。ところが、焼結に伴う形状収縮によって精度の確保が困難であり、何度も試行錯誤を繰り返す必要があり多大なコストと時間を要する。このため、SiC セラミックスの新しい加工技術の開発が県内メーカーからも要望されている。

本研究では、金属との反応を利用した SiC セラミックスの加工技術について検討を行った。具体的には、セラミックスの表面に加工を施したい輪郭形状の金属片を配置し、その金属の熔融点未満でしかも反応が進行する温度まで、加圧・昇温してセラミックス表面に反応層を生成させる。その後反応層を除去することで、セラミックの加工を行う方法である。この方法により、従来、電着工具によって膨大な時間を要していたセラミックスの粗取り加工が短時間で可能となるため、加工効率の向上が期待できる。

2 真空ホットプレスの製作

実験を進めるにあたり、真空環境下で試料に荷重を加えて、高温加熱ができる真空ホットプレスを設計・製作した。表 1 に本装置の仕様を示し、作製した真空ホットプレスの外観写真を図 1 に示す。既設のインストロン型材料試験機(5982 型)に設置して、試料に荷重を加える構造である。また、石英管の上下には、真空チャンバーを設置し、上部ロッドと上部真空チャンバーとを運動用 O リングで保持することで、試料雰囲気

表 1 真空ホットプレスの仕様

到達温度	MAX1300°C
到達真空度	10 ⁻⁴ Pa
プレス荷重	100kN
ヒータ	赤外線イメージ炉 2kW

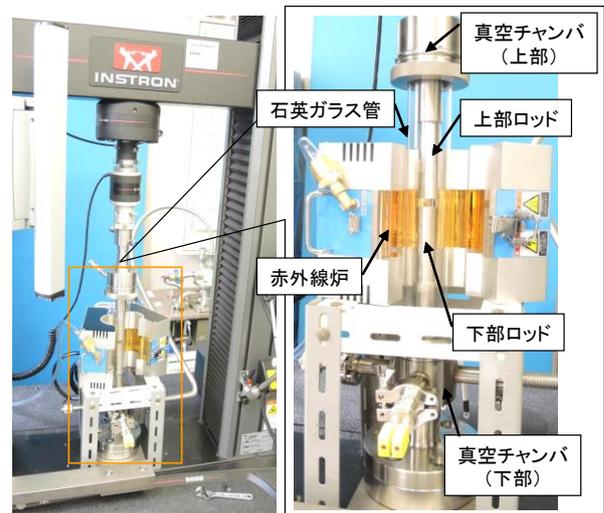


図 1 作製した真空ホットプレスの外観

真空とロッドの上下可動を確保した。また、試料の加熱は、石英管の外部から赤外線イメージ炉(E42 型アルバック理工製)により行った。

3 実験方法

実験に用いたセラミックスは、 α 型常圧焼結 SiC で、焼結助剤として少量のホウ素と炭素を含む。SiC の形状は、約 8mm × 8mm × t2mm で、反応面はダイヤモンドペースト(粒径 1 μ m)で鏡面仕上げを施している。金属は Ni や Fe、コバルト合金箔(t0.02~t0.1mm)を切断して使用した。なお、複雑形状の加工の可能性を検証するため、紫外レーザー加工機を用いて微細加工を行った Ni 片を一部使用した(図 2)。アセトン中にて超音波洗浄後の金属片を SiC 上に配置し、真空ホットプレスにて高温下で加圧して反応実験を行った。高温反応は、1.33 × 10⁻⁴Pa の真空中で行い、反応温度は金属の融点よりも低い 600~1250°C の範囲で変更し、昇温・降温速度は 10°C/min とした。反応層の断面観察試料は、反応した金属がついた SiC を樹脂に埋め込み、反応層断面が出るように切断し研磨して作製した。反応層断面に対し走査型電子顕微鏡(SEM)、X線マイクロアナライザー(EPMA)による観察と解析を行った。また、マクロ写真により加熱後の試料表面の観察を行った。

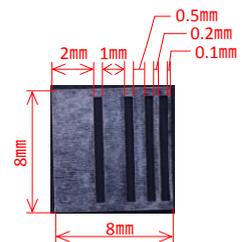


図 2 微細加工後の Ni 片

4 NiとSiCとの反応層実験

Ni と SiC との反応形態に及ぼす各種パラメータの影響について検証した。各種パラメータの検証範囲は、①反応温度(800~1250°C)、②反応時間(0.5~10 h)、③負荷加圧力(0.05,0.1,0.15MPa)、④Ni厚(0.02,0.05,0.1 mm)とした。反応実験後の Ni と SiC 表面の状態は、図 3 に示す 3 つのパターンに大別された。すなわち、(I)Ni と SiC の反応がほとんど生じず剥離した試料、(II)Ni と SiC の反応は認められるが、SiC 中でクラックが生じた試料、(III)Ni 及び SiC ともクラックが生じた試料である。各種パラメータに対して、I から III のパターン別に整理した結果を図 4 に示す。その結果、Ni と SiC との反応形態は、大部分が II および III となった。

本実験範囲では、SiC 中にクラックが生じ、Ni 片の形状を精度良く SiC 表面に転写するに至らなかった。これは、Ni(約 $13 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)および Ni シリサイド層(約 $15 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)と SiC(約 $4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)の線膨張係数の差による熱応力によって、SiC 中にクラックが生じたと考えられる。

図 5 は II と III の反応層断面について SEM 及び EPMA による観察、分析した結果である。II の場合、未反応の Ni 層と反応層が確認でき、反応層の形状に沿った形で SiC 中にクラックが生じている。反応層の

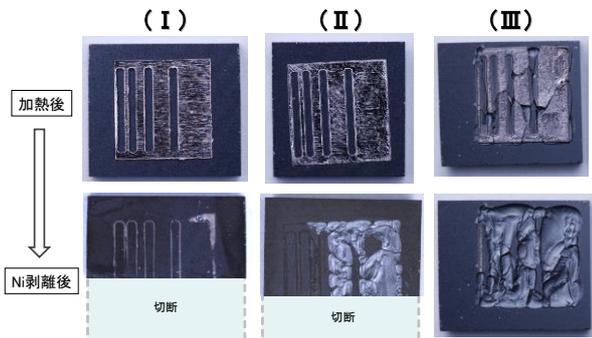


図 3 Ni と SiC の反応形態の大別

①、②	時間	800°C	900°C	1000°C	1250°C
Ni0.1mm 0.1MPa	0.5h	I	II	III	III
	2.5h	-	III	III	III
	10h	-	III	-	-
③	圧力	800°C	900°C	1000°C	1250°C
Ni0.1mm 0.5h ※5h	0.05MPa	-	II	-	-
	0.1MPa	-	II	-	-
	0.15MPa	I*	II	-	-
④	Ni厚	800°C	900°C	1000°C	1250°C
0.1MPa 0.5h	0.02mm	-	III	-	-
	0.05mm	-	III	-	-
	0.1mm	-	II	-	-

図 4 反応パラメータ別の反応形態の分類

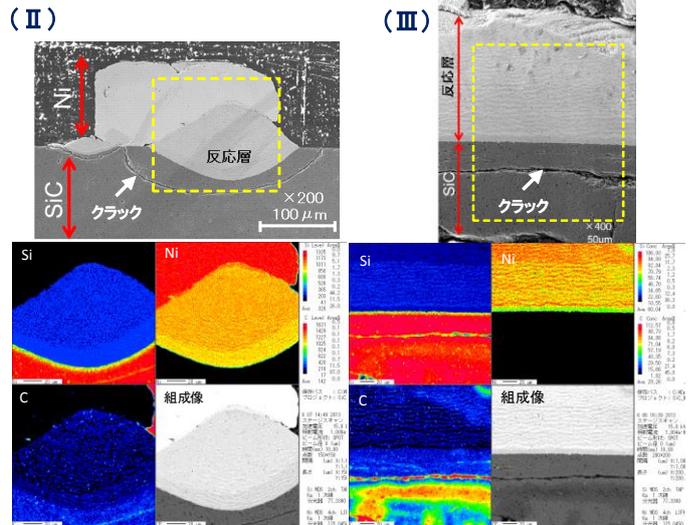


図 5 反応形態 II 及び III の断面観察

EPMA による分析の結果、Si と Ni が拡散しており、相互拡散によって反応が進んでいることは明らかである。また、C が縞状に析出していることがわかる。一方、Ni と SiC ともクラックを生じた III の場合、未反応の Ni 部は見られず反応が全て進んでいることがわかる。また、SiC 中にクラックを生じており、C の縞状の析出も II と同様に確認できた。両者の EPMA 分析や X 線回折の結果から、反応層のほぼ全体には、 δ -Ni₂Si をマトリックスとして C が微細に析出した組織を形成していることがわかった。

5 他の金属と SiC の反応層実験

Ni と SiC の組み合わせについては、両者の線膨張係数の差に起因した熱応力によって、SiC 中にクラックが発生したため、精度良く Ni の形状を SiC に転写することが困難であった。そこで、SiC の線膨張係数に近いコバルト合金 (FeNiCo 合金、約 $5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) やシリサイド層自体が SiC の線膨張係数と近い Fe(Fe シリサイド、約 $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)を用いて $900^{\circ}\text{C} \times 0.5\text{kS}$ にて反応層の検証実験を行った。また、線膨張係数が Ni と SiC の中間付近である Cr を SiC 上にスパッタ蒸着した試料(Cr 厚 10nm,50nm)についても検証を行った。各金属との SiC の反応層の形成は認められたものの、いずれの方法を用いても本実験範囲では SiC 中のクラックの発生を完全に防ぐことは出来なかった。

6 結論

SiC と金属(Ni,Fe,コバルト合金)との反応層を形成できることは明らかとなったが、本実験範囲において熱応力による SiC 中のクラックが発生し金属の形状を精度良く SiC へ転写することができなかった。今後、更に実験を進めてクラックが生じない条件を見出していきたい。

(問合せ先 平山明宏)

17 金属製品の光沢仕上げのための前加工に関する研究

山本章裕

1 目的

昨年度は、バレル研磨における金属製品や部品の光沢仕上げの研磨条件について検討したが、前加工面が粗いとなかなか光沢面が得られないなど、前加工面の状態が光沢仕上げの成否に影響することが判明した。

そこで、バレル研磨における金属製品や部品の光沢仕上げを実現するための前加工面の研磨条件について検討した。

2 実験方法

遠心バレル研磨機は、タレット(Turret)と呼ばれる回転板に容器を等間隔に偏心させて配置し、その容器の中にメディアと工作物を装入し、タレットと容器を一定の比率で回転させることにより、工作物とメディア(研磨石のようなもの)に遠心力を作用させながら、その相對運動による摩擦作用により研磨する装置である。本実験では、表1に示す遠心バレル研磨機を使用し、タレット回転数 200 min^{-1} 、メディア装入率 50vol%で直径 36mm、厚さ 20mmの表2に示す4種類の材種の工作物を乾式用メディアで研磨した。表3は使用した前加工用と仕上げ加工用のメディアであり、前加工用のメディアで工作物の表面粗さを一定となるように研磨してから、仕上げ用メディアで研磨し表面粗さが $0.1 \mu \text{ mRa}$ 以下となる研磨時間を求めた。

3 結果と考察

図1は、前加工用のメディア(NVRT-10)を用いて各材種の工作物の表面粗さが一定となるようにバレル研磨してから、仕上げ用メディア(DFC-5)で研磨したときの研磨時間と仕上げ面粗さの関係を示したものである。

研磨前(0min)の表面粗さが各材種で異なるのは、同一のメディアを使用しても、各材種によって仕上げ面粗さが異なることを示している。

図より、光沢仕上げの目安である表面粗さが $0.1 \mu \text{ mRa}$ 以下に 30min で到達するのは SUS304 と C3604 の二つである。そして、60min で S45C、90min で A5056 が到達している。

材種による仕上げ面粗さと研磨時間の相違は、工作物の硬さの相違による研磨しやすさに起因するものと考えられる。

また、図は掲載されていないが、前加工面を NRT-10 で研磨したものは、各材種で前加工面ならびに仕上げ面粗さは異なるものの研磨時間 30min でいずれの材種も $0.1 \mu \text{ mRa}$ 以下に到達していた。

4 結論

遠心バレル研磨法において、各種金属材料の光沢仕上げを実現するための前加工面の粗さと研磨時間を含めた研磨条件の目安が明らかになった。

表1 遠心バレル研磨機の仕様

容器の形状と個数	円筒形(2L)×4, D65×H155mm
タレットと容器の中心間距離	160mm
タレットと容器の回転比	1:-2
タレット回転数	$0 \sim 240 \text{ min}^{-1}$

表2 工作物材種

材種	SUS304	S45C	C3604	A5056
硬さ(HV)	215	184	119	87

表3 メディア種類

型番	形状	用途	重量 g	密度 g/cm^3
NVRT-10	三角柱	前加工	2.58	2.37
NRT-10	三角柱	前加工	2.37	2.14
DFC-5	円柱	仕上げ	0.173	2.08

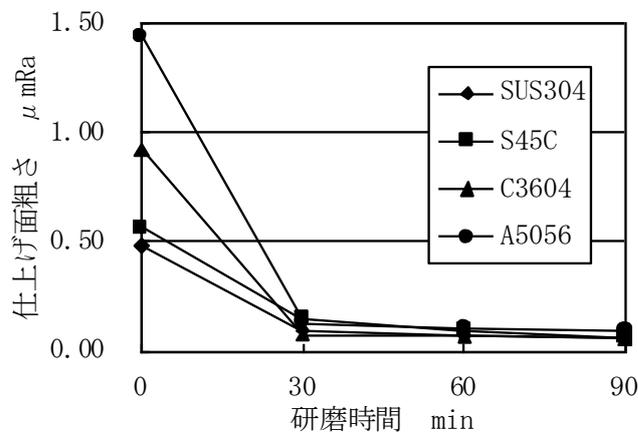


図1 研磨時間と仕上げ面粗さの関係

(問合せ先 山本章裕)

18 高クロム鋼の繰返し応力-ひずみ関係に及ぼす寸法効果

野崎峰男

1 目的

経年劣化した発電プラント等の構造物の損傷量を高精度に評価するためには、構造部材から採取した試験片を用いた低サイクル疲労試験等の実施が必要となる。特に、構造部材からの試験片の採取による対象機器の性能低下をできるだけ小さくするためには、寸法の大きいバルク試験片よりも寸法の小さいミニチュア試験片の採取の方が望まれる。しかし、低サイクル疲労寿命に及ぼす試験片寸法の影響は必ずしも明らかにされていない。

本研究では、フェライト系耐熱鋼改良 9Cr-1Mo 鋼のミニチュアおよびバルク試験片を用いて、室温での低サイクル疲労試験を実施し、低サイクル疲労時の応力とひずみに及ぼす試験片寸法の影響を考察した。

2 実験方法

図 1 にミニチュアおよびバルク試験片の形状を示す。試験装置は、ミニチュア試験片には小型低サイクル疲労試験機(荷重容量:±1kN、(株)神戸工業試験場製)を用い、バルク試験片には電気油圧サーボ疲労試験機(荷重容量:±30kN、MTS 製)を用いた。

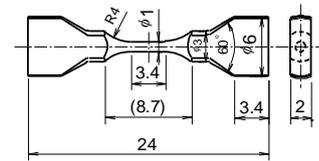
低サイクル疲労試験は、ひずみ速度 $\dot{\epsilon}=0.1\%/s$ 、全ひずみ範囲 $\Delta\epsilon_t=0.5, 0.6, 0.8$ および 1.0% の両振対称三角波を用いて室温で実施した。また、破損繰返し数(N_f)は、引張側応力振幅が寿命中期のそれから 25%低下したときの繰返し数として定義した。

3 結果と考察

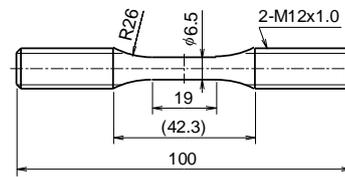
図 2 に $\Delta\epsilon_t=0.5\%$ における寿命中期($N=1/2N_f$)のミニチュアおよびバルク試験片のヒステリシスループを示す。図よりミニチュアおよびバルク両試験片で、応力の最小値については若干の差異は認められるが、両試験片のヒステリシスループの形状はほぼ一致した。

図 3 にミニチュアおよびバルク試験片の応力(σ)と塑性ひずみ(ϵ_p)との関係を示す。繰返し応力-塑性ひずみ関係は、ミニチュア試験片とバルク試験片で良好に一致し、図中の式で表すことができた。

改良 9Cr-1Mo 鋼のミニチュアおよびバルク試験片を用いた室温での低サイクル疲労試験を実施した結果、改良 9Cr-1Mo 鋼の低サイクル疲労下における応力とひずみに及ぼす試験片寸法の影響は小さいことを確認した。



(a) ミニチュア試験片



(b) バルク試験片

図 1 ミニチュアおよびバルク試験片の形状 (mm)

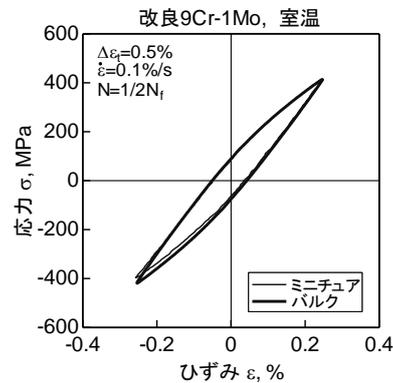


図 2 ヒステリシスループの比較

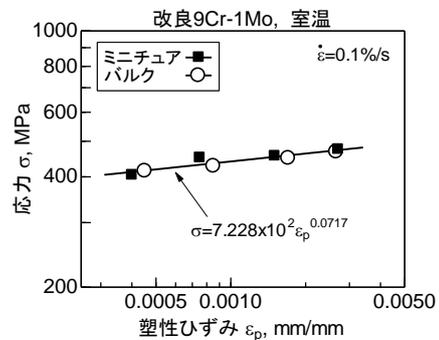


図 3 繰返し応力-塑性ひずみ関係の比較

(問合せ先 野崎峰男)

19 セラミック材料のマイクロ切削加工技術に関する研究

平山明宏, 浜口和也, 福地雄介

1 目的

炭化珪素 (SiC) セラミックスは高硬度、高弾性率、高耐熱性、高耐摩耗性など優れた特性を有しており、現在および将来にわたって広い用途に利用されると考えられている。機械部品への応用例としては高温かつ高速回転にさらされるガスタービン部品や自動車用関連部品への適用がよく知られている。さらに、近年はマイクロ歯車やマイクロガスタービンの材料などの微小部品への応用も検討されている。

このように、セラミックスが機械構造部品として使用される場合、常圧、ホットプレス、HIP などの方法により焼結体を生成した後、通常はダイヤモンド砥石円盤による研削加工によって部品形状を作製する。その後、ラッピング、ポリッシングなどの超仕上げ加工が施されて最終部品が作られる。しかしながら、セラミックスの微小部品への応用に際して、現状のダイヤモンド砥石円盤では、直径が大き過ぎるため適用が困難である。そこで本研究では、ダイヤモンド砥石が電着された小径工具を用いた SiC セラミックスの加工特性について検討を行った。

2 実験方法

実験に用いたセラミックスは、 α 型常圧焼結 SiC で、焼結助剤として少量のホウ素と炭素を含む。SiC の形状は、8 mm×10 mm×t2 mmである。実験に使用した加工装置は、超高速回転 3 次元形状精密加工装置 (株式会社エン지니어リング製 MC250L) である。工具には粒径約 20 μ m のダイヤモンド砥粒が電着された直径 0.5 mm の小径工具と、比較検証のため直径 0.4 mm の超硬ボールエンドミル工具を使用した。表 1 に示す切削条件で加工を行った後、走査型電子顕微鏡にて工具の損傷状態の観察を行った。

表 1 切削加工条件

主軸回転数 (min^{-1})	30000
切込み量 (mm)	0.003
切削距離 (mm)	40
切削雰囲気	水中

3 結果と考察

図 1 に切削加工前・後の工具刃先の正面及び底部における SEM 像を示す。図中(a)は超硬工具、(b)はダイヤモンド砥粒電着工具の結果である。(a)より、超硬工具の場合、切削加工後の工具刃先の損耗が著しく、超硬工具では SiC セラミックスを加工するのは不可能であることがわかる。一方、ダイヤモンド砥粒を電着した工具の場合においても、工具刃先のダイヤモンド砥粒の脱離や損傷が確認できる((b)参照)。切削距離がわずか 40 mm でも、著しく工具が損傷するため、粗取り加工から加工を行う場合、膨大な加工時間と工具コストを要してしまう。このため、新しい SiC セラミックスの加工方法や工具の開発が望まれる。今後、検討を進めていきたい。

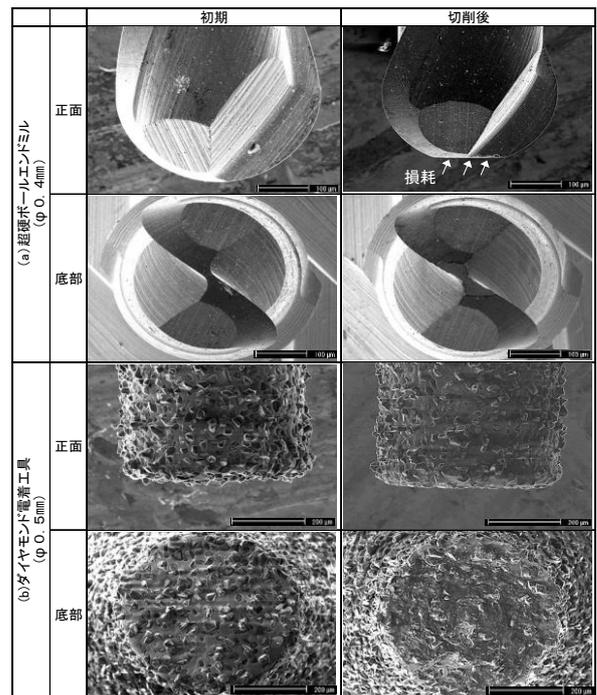


図 1 加工前後の工具刃先の SEM 観察画像

4 結論

本研究では、SiC セラミックスに対してダイヤモンド砥粒を電着した小径工具の加工特性について検証した。ダイヤモンドの電着工具を用いても、工具損傷が著しく加工が困難であった。

(問合せ先 平山明宏)

20 レーザ加熱を利用した嵌合に関する研究

岸本 正

1 目 的

機械部品の軸と軸を継ぎ合わせる技術としては、キーならびにスプラインによる結合、高周波加熱による嵌合などがあるが、どの技術もコストの高い技術である。これまでの研究では、レーザ加工機の加熱を利用して金属板を曲げる技術を発展させて鋼管を縮管する技術を開発した。そこで、コストの低い方法として、鋼管を縮管する技術を発展させた嵌合技術を提案する。

ステンレス鋼管とステンレス鋼棒の嵌合部を切削加工によりはめあいの寸法に仕上げる。そして、嵌合部に加工条件を変えて、レーザ加熱実験を行い、ステンレス鋼管を縮管する。さらに、嵌合部の形状変化、嵌合部の接合強度を計測し、レーザ加熱の機構を解明し、レーザ加熱を利用した嵌合技術の特性について明らかにする。

2 実験方法

供試材は、固溶化熱処理を施した外径 $\phi 17.2\text{mm}$ 、長さ 150mm のオーステナイト系ステンレス鋼管(SUS304)ならびに固溶化熱処理および研磨加工を施した外径 $\phi 12\text{f}7_{-0.034}^{+0.016}\text{mm}$ 、長さ 150mm のオーステナイト系ステンレス鋼棒(SUS304)を用いた。そして、ステンレス鋼管の嵌合部を切削加工によりはめあいの寸法の $\phi 12\text{H}7_{0}^{+0.018}$ に仕上げた。

図 1 に試験片のレーザ加熱方法を示す。試験片は、ステンレス鋼管およびステンレス鋼棒を 50mm 重ね、試験片表面には、レーザビームの吸収率改善のため、カーボンブラックを均一に塗布した。レーザ加熱速度を $2000\text{mm}/\text{min}$ とし、加熱するピッチが 3mm になるように試験片を回転させて、試験片の端面から 50mm の距離までレーザ加熱を行った。

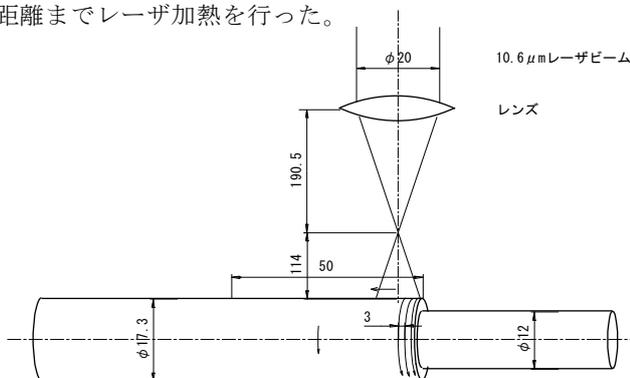


図 1 試験片とレーザ加熱方法

レーザ加熱方法は、試験片表面が熔融しない条件を実験により選定し用いた。

レーザ加熱を施した試験片は、引張試験により、嵌合部の接合強度を調べた。

3 結果と考察

レーザ加熱方法は、試験片表面が熔融しない条件として、ビーム径 20mm 、出力 1400W の TEM01 モードの炭酸ガスレーザビームを使用し、焦点距離 $7.5\text{inch}(190.5\text{mm})$ のレンズを用いた焦点はずし方式により、ビーム径を 12mm に変換したものをを用いた。

加熱前の試験片、加熱後の試験片および引張試験後の試験片を図 2 (a), (b), (c) に示す。図 2 (b) より、加熱後の試験片は加熱した部分に変色していることがわかる。加熱後の試験片のステンレス鋼管部分とステンレス鋼棒部分を保持し引張試験を行うと、最大荷重が 74kN を示し、図 2 (c) に示すように、ステンレス鋼管部分が破断した。この最大荷重は、ステンレス鋼管の強度と同程度であり、非常に良好な接合強度を有する嵌合を行うことができた。

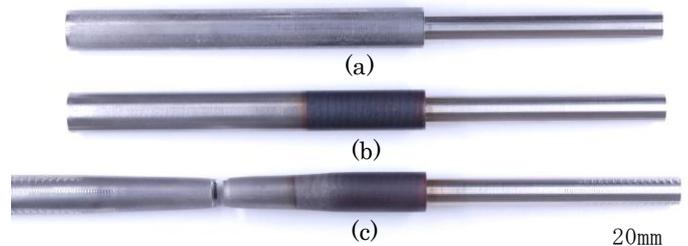


図 2 試験片 ((a)加熱前の試験片, (b)加熱後の試験片, (c)引張試験後の試験片)

4 結 論

本研究では、ステンレス鋼管とステンレス鋼棒のレーザ加熱を利用した縮管による嵌合の実験を行い、非常に良好な嵌合部の接合強度を得ることができた。実用化のために、次年度以降、レーザ加熱を利用した嵌合の特性について明らかにする。

(問合せ先 岸本 正)

21 高効率小型太陽熱発電システムの開発(センター分担テーマ：ヘリオスタットの性能評価(画像処理プログラミング開発を含む)とシステムの最適化シミュレーション)

三浦久典, 真継 博, 中里一茂, 安東隆志, 瀧澤由佳子, 松本卓也

1 目 的

地産地消型低コスト小型太陽熱発電システムの実用化を目指し、安価かつ高性能な可変焦点放物面鏡の設計・製作を行う。兵庫県立工業技術センターではその支援として、性能評価方法の確立および集光シミュレーションを行うためのモデルの開発を行う。

2 可変焦点鏡反射光の光強度測定方法の確立

2.1 理論

可変焦点鏡の性能を評価する指標として、可変焦点鏡によって反射・集光された光の光強度がある。しかし、通常、光強度の計測に用いる光パワーメータのセンサヘッドの受光部分の面積は、 5cm^2 程度であり、可変焦点鏡が集光する光の光軸方向の断面積より小さく、集光した光のすべてを計測することができない。そこで、可変焦点鏡で白色のパネルに向けて反射・集光させたときの画像を撮影し、この画像を用いて光強度を算出する。

可変焦点鏡でその前方にある白色のパネルに向けて、太陽光を反射・集光させると、白色パネル面において、可変焦点鏡による反射光があたる部分はあたらない部分に比べて明るくなる。そして、その反射光の光強度分布に従って、反射光があたる部分の明るさも分布する。従って、白色パネル面における明るさの分布を画像に捉え、この白色パネル面における反射光の光強度分布の画像の階調値と光強度の関係が明らかであれば反射光の光強度を算出することができる。しかし、画像の階調値と光強度の関係はカメラ・撮影条件によって異なり、既知ではない。そこで、このような推定を行う前段階として、カメラへの入射光の光強度と撮像される画像の階調値の関係を得るための画像を取得する実験を行う。そして、この実験結果をもとに反射光プロファイル画像から光強度を推定する。

2.2 方法

カメラへの入射光の光強度と画像の階調値の関係を得るために、可変焦点鏡を設置している現地の実験場で、スクリーン面の局所的な光強度を光パワーメータで計測した。そして、そのセンサヘッドの位置の記録と可変焦点鏡からの反射光のスクリーン面でのプロファイル画像をフィルタつきカメラで撮影した。スクリーン面において可変焦点鏡からの反射光の全体、つまり、センサヘッドが反射光にあたらない状態の画像を撮影した。実験に用いたカメラでは JPEG 画像とし

て画像が取得される。これを 24 ビットビットマップ画像に変換し、画像の RGB 値を、NTSC 係数による加重平均法によりグレースケール画像とする（以下、このような画像をセンサ無画像とする）。そして、センサヘッドを反射光の一部に置き、そのときの光強度を計測した。また、この計測時のセンサヘッドの位置を記録するために、計測時の画像を撮影し、グレースケール化した（以下、このような画像をセンサ有画像とする）。このような実験で得られた、センサ無画像、センサ有画像、光強度の計測値から光強度への換算式を求めた。図 1 において、横軸は光パワーメータの光強度のセンサ値であり、縦軸は上記で述べた光強度に対応する階調値の積算値である。この結果よりセンサ値に対応する階調値の積算値はべき関数の関係にあることがわかる。なお、最小二乗法でべき関数の係数を求めた結果も同図に

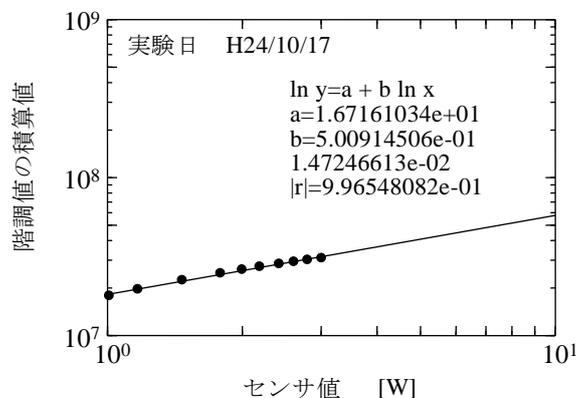


図 1 反射光プロファイル画像

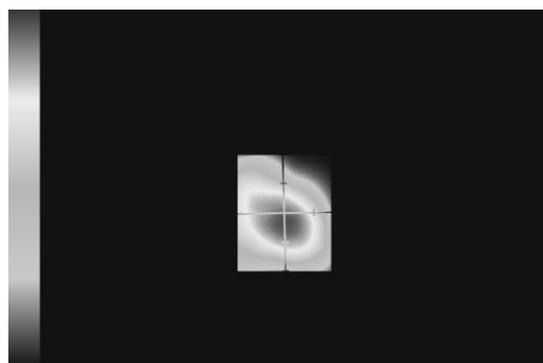


図 2 光強度分布の例

示す。可変焦点鏡による反射・集光した光の強度の推定において、この係数を用いて算出を行う。

2.3 結果・考察

実験で得られた換算式で光強度を算出した分布を図 2 に示す。計算範囲内の光強度の総和、すなわち、反射光の光強度は 800.2W と算出できた。局所的な光強度値と画像から可変焦点鏡からの反射光の光強度を推定することができ、今後可変焦点鏡の改良をする上で、有用と考えられる。

3 システムの最適化のための集光シミュレーション

3.1 理論

太陽光が可変焦点鏡により反射され、受光部に集光されるまでのサブシステムについてシミュレーションにより年間の集光量を推定する。可変焦点鏡の制御は完璧に行われていると仮定する（直達日射は常に炉に向けて反射されているとする）。シミュレーションに用いる要素は、元旦からの通し日数、時刻、経度・緯度、タワー高さ、太陽位置(方位、高度)、法線面直達日射量、ミラー面積、ミラー反射率、ミラー設置数、ミラーのタワーに対する相対位置（距離、方位）、ミラー方位・高度、反射光方位・高度、ミラーへの太陽光入射角度、集光エネルギーである。

3.2 方法

設置場所経度・緯度、時刻より、太陽位置を求め、それを用いて、当該日の太陽赤緯、地心太陽距離、均時差を求める。日本標準時間から、太陽の時角を求める。太陽赤緯、緯度、時角から、高度、太陽方位を求める。ヘリオスタットによる太陽追尾が適切に行われていると仮定し、太陽高度・位置からミラー方位 および高度を決定し、それらおよび日照量からタワー受光部での集光エネルギーを計算する。日照量については、NEDO の公開している年間特別日射量データベース (METPV-11) ¹⁾ の水平面直達日射量を太陽高度を用いて法線面直達日射量に変換して使用する。また、1 時間毎のデータの間に線形補間して用いる。

3.3 結果・考察

集光量推定のためのシミュレーションを行った。設置場所は実験場のある東経 134.91 度北緯 34.31 度とし、タワー高さ 5m、ミラー面積 16.40m²、反射率 0.95 とした。ヘリオスタットをタワーからの距離 10m の東西南北の位置に設置した場合のシミュレーションを行い、年間の集光エネルギーについて表 1 の結果を得た。ここで、配置 A は、導入を考えているタワーの真北を中心に 90 度の範囲にヘリオスタットを配置した場合を想定したものであり、配置 B、配置 C はそれぞれ、真北だけに設置した場合、真北を中心に 180 度の範囲に設置した場合である。A、B、C の配置において、ヘリオ

スタットはタワーからの距離 10 メートルに設置されている。また、配置 A の距離を 30m としたものを配置 A' とする。配置 A は C に比べ 4.5% 程度効率が良く、B に 1.8% ほど劣っているだけであり、配置 A のような扇形の配置は妥当であると考えられる。また、タワーの高さは、できるだけ高くしたほうが良いことがわかる。実験設備と同じ 4.7 メートルと 10 メートルの場合を比べると約 4% の差がある。しかし、タワーを高くすると影となるヘリオスタットが増えるため、そのトレードオフを考慮する必要がある。

表 1 年間集光エネルギー

	タワー 高さ[m]	集光エネルギー[MJ/m ²]		
		平均年	多照年	寡照年
配置 A	4.7	3434	4561	2411
配置 A	10	3574	4752	2507
配置 A	20	3625	4823	2540
配置 A'	15	3446	4578	2420
配置 B	10	3640	4838	2554
配置 C	10	3422	4552	2396

4 結 論

可変焦点鏡の反射光の光強度の測定方法を市販されているカメラと光パワーメータを用いて確立できた。これにより任意の大きさ、形状の反射鏡について、図 1 に示す基本的な特性さえ得ることができれば、集熱器に当たる光エネルギーを評価することが可能となり、小規模、中規模、大規模とスケールアップしていく太陽熱発電システムの開発に寄与できる。また、ヘリオスタットを自由に配置した場合の時々刻々の集光エネルギー量の推定が行えるシミュレーションモデルを作成したことにより、様々な規模やヘリオスタット配置の太陽熱発電システムの詳細なシミュレーションを行うことができるようになり、スケールアップして開発していく太陽熱発電システムの設計に寄与できる。

謝 辞

本研究は京都大学の手塚哲央先生および株式会社神戸製鋼所の吉村省二様、上原一浩様、西村真様、岸本啓様との共同で行われ、多大な協力をいただきました。ここに謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) <http://www.nedo.go.jp/content/100500503.pdf>, NEDO NEDO 新エネルギー部 太陽電池グループ, 標準気象データベースの解説書, 2012.

(問合せ先 松本卓也)

22 ロービジョン者生活支援めがねの開発

瀧澤由佳子, 松本哲也, 三浦久典, 北川洋一

1 目的

近年、日本では65歳以上の高齢者人口が占める割合である高齢者比率は高まっている。そして、近い将来、さらにこの比率が高まることが予想されている。また、加齢に伴って眼の疾患（網膜色素変性症、白内障等）や視力低下のため、視覚において全盲ではないが日常生活に困難がある人（以下、ロービジョン者という。）の数も増加することが推定されている¹⁾。

このような背景のもと、ロービジョン者を対象とした生活調査において、昼間の歩行は可能であっても、夕刻以後の時間帯になると周辺の視界が見づらくなり歩行できないといった事例が報告されている¹⁾。しかし、これまでのロービジョン者の視覚機能を補助するための機器は日中や照明のある屋内でのロービジョン者の静止時の視界を対象としており、夜間の歩行を支援する機器は開発されていない。

そこで、本研究ではロービジョン者の夜間の歩行を支援するための機器、ロービジョン者生活支援めがねの開発を行った。以下にその内容について述べる。

2 ロービジョン者生活支援めがね

本めがねの機能ブロック図を図1に示す。本機はロービジョン者にとって見やすいといわれる、明るく、コントラストの高い画像を提示する機能をもつ。すなわち、撮像光学系によりロービジョン者の前方の視界を取得し、その画像からコントラスト強調処理、拡大処理等の表示画像を生成し、それを表示光学系に表示する。また、歩行中の衝突および転倒防止のため、赤外光照明下で取得した前方視界の画像の解析による障害物の検出処理も検討した。さらに、超音波センサによる段差検出機能を備えることとした。本文では本めがねの表示機能を中心に概要を述べる。

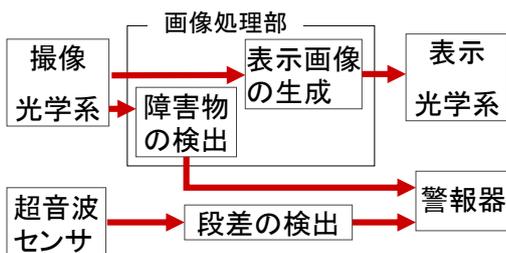


図1 機能ブロック図

3 ロービジョン者を対象とした調査

本めがねの試作に向けて仕様を決めるため、ロービジョン者を対象とした調査を行った。

夕刻以後の時間帯（道路面の照度 20lx 程度）の歩道が認識できる画像のコントラストおよび歩行可能な画角について、ロービジョン者を対象に調査を行った。また、日常生活における夜間の歩行環境についてもヒアリングを行った。これらの調査は共同研究機関である兵庫県立福祉のまちづくり研究所の人を対象とする研究等倫理委員会に諮り、インフォームドコンセントを得て実施した。

3.1 ロービジョン者が見やすい画像の調査

画像処理において、画像のコントラストや明るさに影響するパラメータとして γ 値が知られている。 γ 値は入力信号に対する出力画像の輝度値の応答特性を表すパラメータである。そして、 γ 値が1.0より大きいとき画像のコントラストが強調される傾向にある。そこで、ロービジョン者が見やすい画像となる γ 値を調べるために夕刻以後の時間帯の歩道の画像を撮影し、 γ 値を変更した6種類の画像（ $\gamma=1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0$ ）を作成した。そして、これを13人のロービジョン者に提示し、歩道の白線が見えた画像を回答してもらった。その結果、13人のうち10人が、 γ 値が2.0以上であれば歩道が見えると回答した。そこで、LVAGの画像処理としてコントラスト強調処理を搭載することとした。

3.2 歩行しやすい画角の調査

ロービジョン者が本めがねを使用する際、ロービジョン者はディスプレイ内の画像をもとに歩行することになる。そこで、本めがねの画角の設計のために次の調査を行った。まず、水平方向の画角3段階（13°、31°、56°）、垂直方向の画角3段階（8°、13°、21°）の9種の開口部をもつ、視界遮断ボックスを作成した。そして、ロービジョン者に視界遮断ボックスごとに前方視界を見てもらい、その状態で「歩くことができる」と回答した最小の画角を調べた。この結果、本めがねの画角として、水平方向31°以上、垂直方向21°以上が必要であることがわかった。

3.3 夜間の歩行環境の調査

兵庫県立福祉のまちづくり研究所がロービジョン者の夜間の歩行環境を調査した結果、路面の照度が10lx以下の道路を日常的に白杖や懐中電灯を使用しながら歩行しており、街灯等の照明が少ない場合、歩道の白線を頼りに道路を見分けている場合が多いこともわかった。

4 試作

4.1 ハードウェア

前述の調査結果と夜間における照明環境を考慮して試作を行った。試作機の撮像光学系および表示光学系、つまり頭部装着部分を図2に示す。ウェアラブルディスプレイに前方視界を撮像するカメラ (KPCEX500BA) を取り付けて試作した。また、画像処理部のハードウェアとして画像処理ユニット (ルネサス北日本セミコンダクタ製 SVP-330) を用いた。

4.2 画像処理

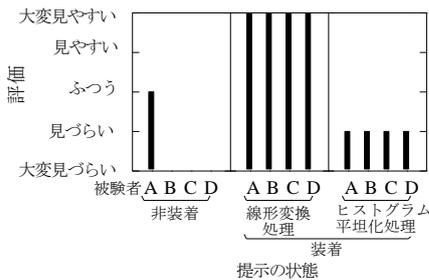
画像処理のコントラスト強調処理において、識別対象とその背景の配色によって有効な処理方法は異なる。そこで、高いコントラストをもつ場合に有効な線形変換処理と低いコントラストをもつ場合に有効なヒストグラム平坦化処理を画像処理ユニットに組み込んだ。本めがねでの画像表示の際には、コントラスト強調処理なし、線形変換処理またはヒストグラム平坦化処理が選択できるようにした。また、ディスプレイ上での物体の大きさが自然となるように拡大処理を組み込んだ。



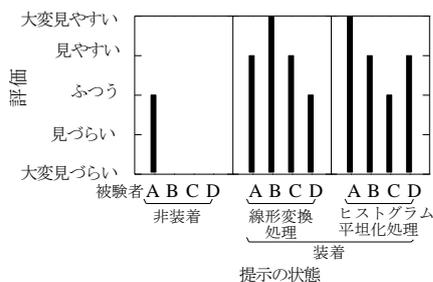
図2 試作機



図3 評価実験に用いた視認対象



(a)



(b)

図4 評価結果 白線の背景色 (a)黒 (b)うす茶

5 評価実験

試作した本めがねの視覚支援機能について4名のロービジョン者に評価してもらった。この実験において、視認する対象は、前述の調査結果でロービジョン者が夜間の歩行時に歩道の白線を頼りにしていることから、実際の白線と同じ材質の白線とした。また、白線の背景は黒色、うす茶色の2種類とした(図3)。

足下の床の照度が10lxである照明環境において、被験者には本めがねを装着して着座した状態で、それぞれの歩道を見てもらい、「大変見やすい」「見やすい」「ふつう」「見づらい」「大変見づらい」の5段階で回答してもらった。このとき、最初にコントラスト強調処理なしの場合を「ふつう」として見てもらい、その後、線形変換処理、ヒストグラム平坦化処理を評価してもらった。また、非装着の場合にも同様の実験を行った。評価結果を図4に示す。図中の縦棒は各被験者(A~D)の評価を表している。白線の背景色が黒のとき、非装着のときには視認できなかった歩道が、本めがねの装着により、歩道が視認できる傾向があることがわかった。しかも、線形変換処理によるコントラスト強調処理の効果が顕著となっている。一方、白線の背景がうす茶色で低コントラストである歩道が対象であるとき、ヒストグラム平坦化処理も有効であることがわかった。

6 まとめ

本研究では、全盲ではないが視覚において日常生活に困難があるロービジョン者の夜間の歩行を支援するためのめがね型ディスプレイの開発を行った。ロービジョン者を対象とした調査等にもとづき、仕様を抽出して試作を行った。そして、4人のロービジョン者に本めがねを装着してもらい、10lxの照明下で歩道の白線を模倣した白線を見もらったところ、非装着の場合には識別できなかった白線が識別できる可能性があることを確認した。今後、より自然な視界が表示可能な両眼視を取り入れることもふまえて、装置の軽量化、小型化を行う予定である。そして、より多くのロービジョン者に評価してもらい、本めがねの有用な症例等を分析する予定である。

謝辞

共同研究機関の株式会社共和電子製作所、兵庫県立福祉のまちづくり研究所、神戸大学大学院システム情報学研究科の場研究室の関係各位に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 柳原崇男, 北川博巳, 齋藤圭亮, 三星昭宏, ロービジョン者の視覚機能と歩行問題の関係に関する研究, 土木計画学研究・論文集, 25, No.2, 525(2008)

(問合せ先 瀧澤由佳子)

23 マイクロ波帯シールド特性評価装置の開発

中里一茂, 三浦久典, 松本哲也

1 目的

近年、携帯電話（800MHz、2GHz）や無線LAN等（2.5GHz、5GHz等）マイクロ波帯の電磁波を扱う機器が増え、それらの機器からの電磁波によって影響を受けなくするためのシールド材の開発が必要とされている。現在、簡易的にシールド特性を評価する方法としてアドバンテスト法やKEC法等があるが、両者とも1GHzまでの対応になっている。1GHz以上のマイクロ波帯の評価方法として、MIL-STD-285準拠法や同軸管法があるが、前者は大規模な評価装置が必要であり、後者は試料の精密な加工が必要等の問題があり、1GHz以上の周波数帯（マイクロ波帯）における簡易的な測定が望まれている。

本研究では、マイクロ波帯におけるシールド特性評価を実施する測定装置の開発を行っている。今年度は、基本的な構造の製作と本装置のダイナミックレンジの評価を行った。

2 シールド特性評価装置の作製

全体の大きさは長さ 2,400mm、奥行き 1,000mm、高さ 1,000mm で金属製のアングルをコンパネで全体を覆い、長さ方向の中心部に測定試料を装着するための開口がある平面板（アルミ合金製 1000mm 四方、開口径 400mm）を固定した。内壁には反射の影響を抑えるための電波吸収体と電磁波の送信アンテナおよび受信アンテナ（Schwarzbeck 製 BBHA9120B）を設置した。

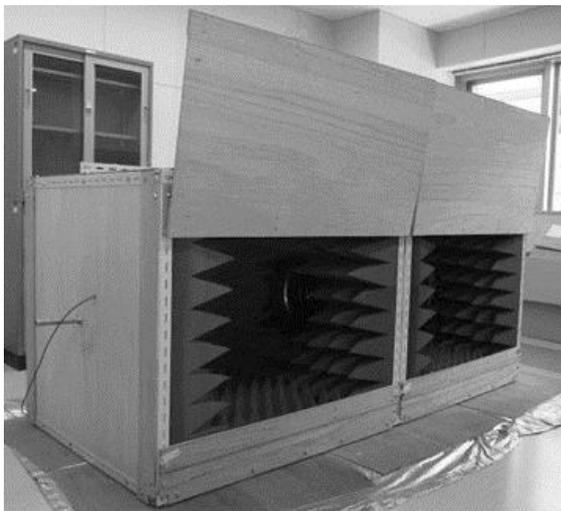


図1 シールド測定評価装置の外観写真

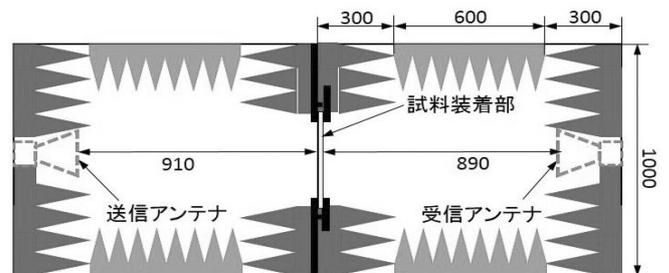


図2 装置の内部概略図

今回作製した装置の外観写真を図1、内部概略図を図2に示す。

本装置では図1のように片面をあける構造をとっており、試料の装着部への設置や内部のメンテナンスがしやすいようにしている。

3 実験方法

装置の性能評価を行うため、ダイナミックレンジの測定による評価を行った。

測定は送信・受信アンテナにネットワークアナライザ（アジレントテクノロジー製 E5071C）を接続して行い、周波数範囲は測定器の測定上限である 1GHz～4.5GHz とした。まず、試料を設置していない自由空間での透過波の強さを求め、次に、遮へい板（アルミ板 厚み：3mm）を設置した時の透過波の強さを求めた。2つの結果をもとに(1)式による試料による透過減衰量 SE を求め、その大きさをダイナミックレンジと定義した。

$$SE[\text{dB}] = 20 \log_{10}(E_1 / E_0) \quad (1)$$

E_0 : 試料を設置していない状態での透過波の強さ

E_1 : 遮へい板を設置した状態での透過波の強さ

4 結果と考察

4.1 電波吸収体の設置による影響

評価装置の電波吸収体がダイナミックレンジにどのように影響があるかを確認するため、電波吸収体を設置しない場合（コンパネと試料設置の平面板を設置したのみ）と電磁波の伝搬方向のみ（図2の濃い灰色の電波吸収体4面）の場合および電波吸収体を他8面全面に設置した場合による評価を行った。その結果を図3に示す。ここで、図3の横軸は周波数、縦軸は求めた透過減衰量

を示している。また図中の点線はそれぞれ測定結果の線形近似曲線を示す。

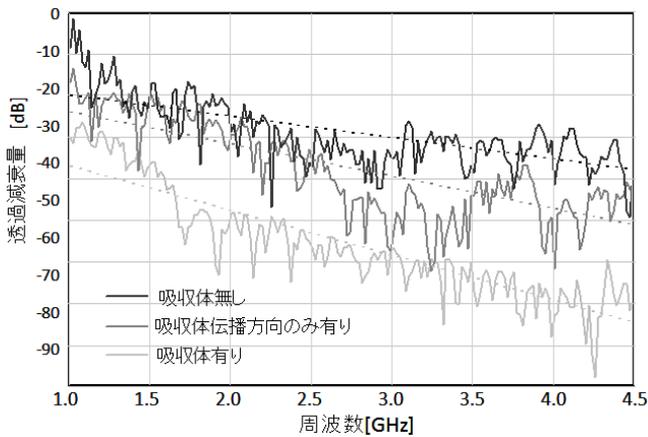


図3 電波吸収体の有無による比較

結果を周波数範囲の中間である 3GHz で比較すると、電波吸収体無しに比べて伝播方向の吸収体のみ設置で約 10dB 向上し、伝播方向に垂直な面の吸収体設置でさらに約 20dB 向上した。これにより伝播方向よりも伝播方向に垂直な面に吸収体を設置する場合の影響が大きかったことがわかった。

4.2 電磁波の出力の大きさによる影響

電磁波の出力値の大きさの影響を確認するため、ネットワークアナライザの最大出力 10dBm の場合とプリアンプ(TSJ 製 MLA-0120-A02-34)で 25dB 増幅させた場合の測定結果を図 4 に示す。

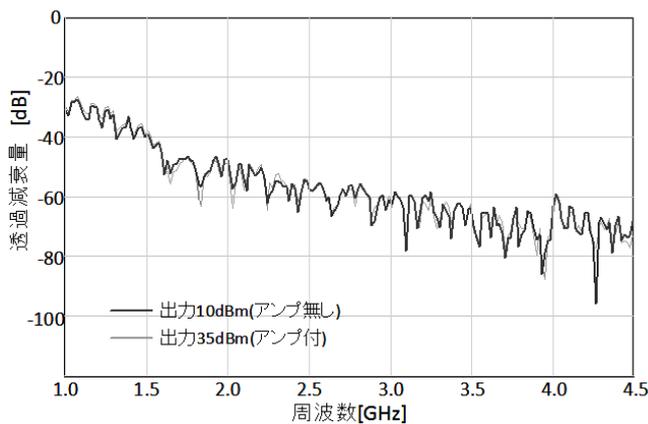


図4 出力の大きさによる比較

その結果、出力の大きさによる変化はほとんど見られなかった。これは装置のシールドが完全でないため、開口部を通過する電磁波強度に比べ、回り込む電磁波強度の影響が無視できないレベルであることを示す。

4.3 試料装着部の開口径による影響

試料装着部の開口径の大きさの影響を調べるため、開口径が 40cm と 20cm によるダイナミックレンジを測定した。その結果を図 5 に示す。また図中の点線はそれぞれ測定結果の線形近似曲線を示す。

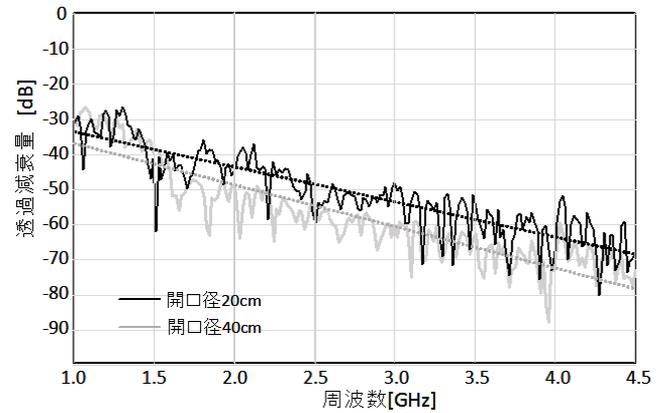


図5 開口径による比較

その結果、開口径 40cm と 20cm での比較では、40cm のほうが、3 GHz において約 8dB ダイナミックレンジが大きくなった。

5 結論

1GHz 以上における材料のシールド特性評価を行うための装置を作製し、ダイナミックレンジによる評価を行った。その結果、電波吸収体の設置によるダイナミックレンジへの影響について、伝播方向の吸収体設置で約 10dB 向上し、伝播方向に垂直な面の吸収体設置で約 20dB 向上した。また、送信出力の強度の差によるダイナミックレンジへの影響はほとんど見られなかった。さらに開口径によるダイナミックレンジについて、開口径が大きい方が、ダイナミックレンジが大きくなることがわかった。今回の測定で評価装置の基本的な性能を把握することができた。

今後、装置の改良を行うことで、更なるダイナミックレンジの向上を図っていく。また、測定値が既知の試料を用いて本装置における測定の整合性を確認するとともに、実用化に向け様々な試料で測定を行い、新しい材料の開発につなげていく。

謝辞

本研究にあたり、兵庫県立大学の畠山賢一教授、山本真一郎助教から様々な助言をいただきましたことに感謝いたします。

(問合せ先 中里一茂)

24 複合センサを利用した屋外環境の計測技術に関する研究

金谷典武

1 目 的

現実環境の測定に基づく三次元モデルの生成は、広域屋外環境の三次元モデルを自動生成する手法として有力であるが、測定時に移動物体が存在した場合に不都合が生じる。本研究では、この問題を解決するために、移動物体上の測定点と静止物体上の測定点を区別するための手法の開発を行った。

2 移動物体の検出手法と実験結果

本研究では、TOPCON 社製の車載型三次元計測システム IP-S2 を利用して計測を行った。この装置にはレーザレンジファインダや全方位カメラ、RTK-GPS などが設置されており、三次元形状とテクスチャ情報の取得が可能である。本研究では、レンジファインダによって測定された三次元点を全方位画像上へ投影し、投影した点の各フレーム間での画素の輝度変化を検出することにより、移動物体上の点と静止物体上の点の判定を行っている。具体的な手法は以下のとおりである。

まず、レンジファインダによって取得された三次元点 p が計測された直近のフレーム n を基準フレームとする。基準フレーム n とその前後それぞれ M フレームに三次元点 p を投影 (図 1 参照) し、画素値 $F(p)$ の分散 σ^2 を以下の式で算出する。

$$\sigma^2 = \frac{1}{2M+1} \sum_{i=-M}^M \{F(p_{n+i}) - F_{average}\}^2 \quad (1)$$

ただし、 $F_{average}$ は基準フレームとその前後それぞれ M フレームにおける投影点 p の画素値の平均である。この分散 σ^2 を評価値とし、しきい値以上の点を移動物体上の点として判定する。しきい値は、基準フレームが同一の三次元点の集合に対して分散 σ^2 を求め、判別分析法を利用することにより決定する。なお、全方位画像の画素値については、前年度の実験結果¹⁾に基づき、

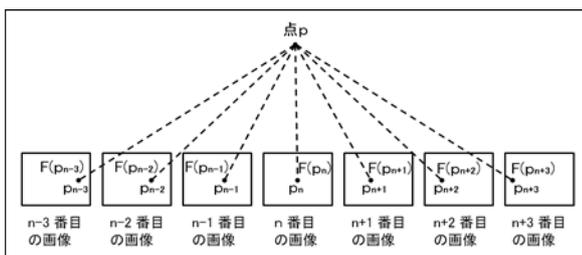


図1 移動物体の検出手法

HSV 変換を行った明度(V)を採用した。

移動物体上の点の検出結果を図2に示す。式(1)の計算に利用した画像の枚数は7枚 ($M=3$) である。この図において、移動物体上の点として判定された点は白色で、静止物体上の点として判定された点は灰色で示している。これらの結果から、移動物体上の点を概ね正しく判定できていることがわかる。図2の実験結果を更に細かくみると、建物の白壁の一部と、対向車両の前方と後方の道路面分に、誤検出 (図中の丸印、3か所) があることがわかる。この原因は、建物の手前にある植木や対向車両が基準フレームの前後の画像において、本来対象となる計測点を遮った影響によるものと考えられる。

3 結 論

屋外環境の三次元モデルを生成するために、レンジファインダにより測定された三次元点群から移動物体上の測定点を検出する手法の検討を行った。三次元点が全方位画像上に投影される点を求め、隣接するフレーム間の分散を計算することにより移動物体上の点を検出できることを確認した。今後の課題として、検出精度の向上 (誤検出の減少) が挙げられる。

謝 辞

本研究の一部は、科学研究費助成事業 (学術研究助成基金助成金) (基盤研究(C), No. 24500234) による。

参考文献

- 1) 金谷, 北川, 三浦, ”複合センサを利用した屋外環境の計測技術に関する研究,” 兵庫県立工業技術センター研究報告書, No.21, pp.41-42, 2012.

(問合せ先 金谷典武)



図2 移動物体の検出結果

25 磁気式触覚センサを用いた感触の認識に関する研究

松本卓也, 松本哲也

1 目 的

本研究では GMR とインダクタの 2 種類の磁気計測素子を持つ磁気式触覚センサ 1) を用い、物体表面とセンサの柔軟層を適当な圧力で接触させて滑らせることにより物体表面情報を取得し、そのデータを用いた機械学習によるテクスチャ認識を目指す。試験的な測定より、測定時において GMR は十分な出力を持つものの、インダクタの出力は SN 比の非常に小さいものとなることがわかった。本稿では、GMR とインダクタ双方において十分な出力が得られるようにセンサの改良を行い、そのデータによってテクスチャ認識が可能かどうかを実験により評価することを目的とする。

2 方 法

インダクタの出力が十分に得られない原因は、インダクタの出力が GMR に対して微小である上に、本研究が対象とするセンシング環境においてセンサ柔軟層の変位が小さいことである。したがって何らかの方法によりインダクタの出力を増強することが求められる。そこで、柔軟層内のネオジム磁石の強化、および GMR 素子とインダクタ素子の配置変更を複合させることを試みる。

ネオジム磁石の強化によりインダクタ出力は増強される。しかしネオジム磁石による磁界の強化は GMR 出力の飽和を招く。したがって、複数のネオジム磁石を試行したうち、GMR 出力の飽和が観測されない最大の磁力を持つもの（半径 2mm 厚さ 0.5 mm 強度 158mT のネオジム磁石を 2 個重ねたもの）を採用する。さらにインダクタ出力を増強するため、GMR とインダクタセンサ配置の再設計を行い、図 1 に示すように中心にインダクタを、その周囲に 4 つの GMR を置くセンサ配置を採用することにより、GMR とインダクタの双方において十分な出力を得た。この改良センサを用いてテクスチャ取得実験を行う。

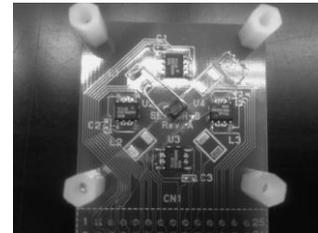


図 1 改良後のセンサ素子配置

3 結果と考察

改良した触覚センサを用いて、アルミ板、ボール紙、OA 用紙、5 種のサンドペーパー（#800, #400, #240, #120, #80）の 8 種のテクスチャの学習を行う。テクスチャ取得における摩擦力 0.3N、0.5N、1.0N、速度 20mm/s、40mm/s を組合せ、計 6 通りのそれぞれ学習を行う。学習にはサポートベクターマシンのライブラリである LIBSVM を用いる。それぞれのテクスチャについて 10 試行ずつデータ取得を行い、7 例を学習に用い、10 例全てを評価に用いる。学習結果を表 1 に示す。

学習の結果、すべての設定において 0.8 以上の正答率を得た。特に摩擦力 1.0N、速度 20mm/s の場合に 0.925 と高い正答率を得た。しかし OA 用紙の正答率が比較的低いこともわかった。また GMR とインダクタのそれぞれ一方のデータだけを用いて学習した場合と比して高い正答率が得られており、GMR とインダクタの 2 種類のセンサ素子によるテクスチャ認識の有用性が示唆される。条件の改良および特徴量抽出による正答率の向上が今後の課題である。

参 考 文 献

- 1) 伍賀正典, 中本裕之, 武縄悟, 貴田恭旭, 日本機械学会論文集 C, **76**, 772 (2010)

表 1 テクスチャ学習正答数

テクスチャ取得条件	アルミ板	ボール紙	OA 用紙	SP #800	SP #400	SP #240	SP #120	SP #80	正答率
摩擦力 0.3[N] 速度 20[mm/s]	6	10	10	9	10	3	6	10	0.8
摩擦力 0.5[N] 速度 20[mm/s]	5	7	10	9	9	9	8	8	0.8125
摩擦力 1.0[N] 速度 20[mm/s]	10	9	6	10	9	10	10	10	0.925
摩擦力 0.3[N] 速度 40[mm/s]	9	6	10	10	9	7	10	10	0.8875
摩擦力 0.5[N] 速度 40[mm/s]	10	6	10	6	8	9	9	10	0.85
摩擦力 1.0[N] 速度 40[mm/s]	10	8	6	8	7	7	10	10	0.825

(問合せ先 松本卓也)

26 身振り表現媒体としてのロボットデザイン

後藤泰徳

1 目的

研究の目的は、身振り表現の媒体として、ロボットに対する専門知識がなくても、遣い手による直感的な振り付けが可能な等身大のロボットを開発することである。

振り付け方法としては、各関節を直接手で動かし、その動作を記憶する方法を検討した。

粘土製オブジェクトを手でこねてアニメーションを作るクレイアニメのように、遣い手が直接ロボットの各関節を任意に動かした後、ロボットがその動きを再現することにより、遣い手がロボットに対する制御の知識がなくても、振り付けることができるシステムの構築を目指した。

2 開発工程

2.1 開発の原型モデル

すでに、人間の特徴的な動作、特にファッションモデルの動作特徴を再現可能にするマネキンロボット¹⁾を開発している。このマネキンロボットは、アルミフレームによる骨格を持ち、18軸のアクチュエータを同時制御することで、様々なポーズをとることが可能である。また、手や足だけでなく肩や股関節が上下前後方向に移動し、人間のトルソ同様官能的な表現機構を有する点が特長である。

各関節の動作制御は専用アプリケーションを用い、各関節の動作量を指定することで行う。これにより、任意の身振りを振り付けることが可能になった。本研究では、このマネキンロボットをベースに開発を進めた。

現行のロボットのコンピュータ操作による振り付け方式は、文楽人形のように遣い手が直接人形を操作する方式に比べると、間接的なインターフェイスであるため、思うように情感を込めた振りつけが難しい。そこで、本研究では現行の制御プログラムを改良し、コンピュータからの操作ではなく、人がロボットの各関節を動かし、その移動量を記憶してロボットに再現させる方式にした。

2.2 骨格フレームのデザイン

振り付け方法の変更に伴って、骨格機構も変更した。図1の人型ロボットでは、アルミ押し出し材を主材として使用していた。しかし、金属製は硬いため、直接手で触れるには危険が伴う。そこで、金属ではなく木製の骨格に変更することで、振り付け時の安全性向上を図った。制御の知識のない人でも直感的に身振り表現を安全にできる木製ロボットの骨格フレームをデザインした。

関節の可動部位や回転方向は図1の人型ロボットを踏襲し、部材を金属から木材に置き換えることにした。肩が上下に揺動し、腰をひねることで、ポージングができるような機構になっている。この機構からモータなどを

外し、部材を金属から木材に置き換え、リデザインしている。

開発の原型モデルとなるロボット(図1左)は、ファッションモデルの動作観察に基づいて、機構設計を行っている。モデルの動作特徴の一例として、右手を腰に添えてポーズをとる姿勢がある。この場合、左肩が右肩より上方に移動するとともに、体幹の中心軸が右側方に傾斜する。このほか、「胸部と腰部の捻りと、肩と股関節間の左右体側交互の上下揺動の連動」や、ポージング時の遊脚の外旋や左右脚の交差時における「脚動作に伴う股関節の前後上下移動」、「体幹中心軸の側方傾斜」などが、動作観察の結果、特徴的な姿勢であることがわかった。このような特徴的な姿勢を再現するため、骨格機構は設計されている。この機構を基に、木材の特性を考慮しながら、新たな骨格フレームを設計・制作し、後述する駆動制御システムを装着した(図1右)。

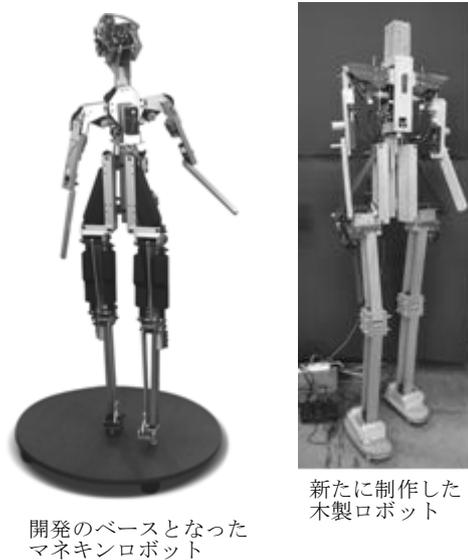


図1 制作した骨格フレーム

2.3 駆動制御システムの概要

本研究の駆動制御システムも骨格フレーム同様、マネキンロボットのシステムを改良している。このロボットの制御の基本的な流れは次のとおりである。まず、コンピュータの制御アプリケーションを用いて各アクチュエータ(電動シリンダ、モータ)の動作量を入力する。与えられたデータを受信して、アクチュエータが駆動す

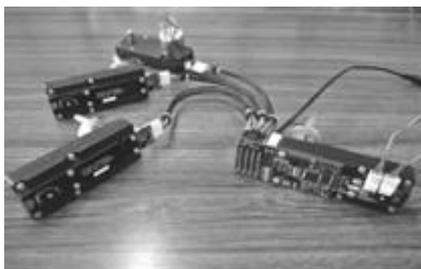
る。アクチュエータは、ポテンショメータを後付けで装着している。アクチュエータの作動量(=電位差)を検知しコンピュータにフィードバックして、与えた動作量を実行しているかを確認するシステムとなっている。制御部からの駆動部への結線が頭部に集中するため、メンテナンス時に各チャンネルの結線が判別しにくかった。

そこで、駆動制御システムの装着をより簡易にし、かつ装着後も判別しやすいようにするため、制御基板を1つに集約するのではなく、部位別にブロック化する方式を検討した。

関節を動かすモータはDC12Vギア付きモータを用いた。そのギアボックス裏側に取り付け可能な制御通信基板を開発し、駆動するモータ部と制御通信部を一つにした機電一体型モータ駆動モジュールとした。このモジュールは2つで構成される。一つはマスターユニットでもう一つはスレーブユニットである(図2)

上半身の場合、このセットのマスターユニットを左肩の前後回転部位に装着し、スレーブユニットの一つを左肩の上下方向の揺動に、2つ目を左腕部の体側方向での回転に、3つ目を左肘の回転に用いている。一方、右側では、右肩の前後回転部位にマスターユニットを装着し、胸部の回転にスレーブユニットの一つを装着し、2つ目を右腕部の体側方向での回転に用い、3つ目を右肘の回転に用いている。

マスターユニット同士はRS485通信で基板を直列につなぐことができる。前述のように上体左右には、それぞれ、マスターユニット1つとスレーブユニット3つで構成されるセットが装着されており、この2つのセットのマスターユニット同士がRS485通信ケーブルで結線されている。同様に、下体左右にそれぞれ一つのセットを装着し、上体の2つのセットのマスターユニットと直列的に接続している。



左:スレーブユニット 右:マスターユニット

図2 機電一体型モータ駆動モジュール

2.4 振り付け方法

振り付け方法は、ティーチングプレイバックと呼ばれる方式である。感覚的には、粘土製オブジェを手でこねてアニメーションを作るクレイアニメに近い。まず、遣い手が直接ロボットの各関節を任意に動かした後、その位置を記録し、ロボットがその動きを再現する。この方式で動いた関節位置の記録用に、専用アプリケーションを開発した。図3のようにロボットに振り付けた後、図4の現在値キャプチャーボタンをクリックすると、姿勢時であれば、遣い手がロボット制御に関する知識がなくても容易に振り付けられる。



図3 ティーチングプレイバックによる直接的な動作入力



図4 ロボットの姿勢をキャプチャーするアプリケーション

動いた関節位置の記録用に、専用アプリケーションを開発した。図3のようにロボットに身振りを振り付けた後、開発したアプリケーション(図4)のユーザーインタフェースにおける現在値キャプチャーボタンをクリックすると、振り付け姿勢時の関節の位置情報を記録できる。この作業を繰り返し行うことで、簡便に連続した動作の振り付け作業を行うことができる。

3 結果

前述の振り付け作業を行った後、振り付けデータを再生した結果、図5のように、振り付けを再生したことを確認した。

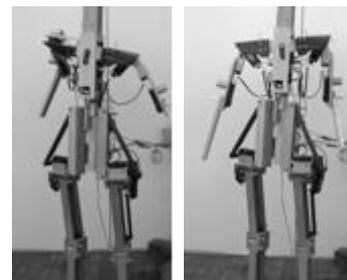


図5 振り付け作業完了後、ロボットが再現を確認

以上の過程により、身振り表現の媒体として、遣い手による直感的な振り付けが可能な等身大の人型ロボットのプロトタイプ制作を終了した。これにより、当初の開発目的である前述の振り付け作業を行った後、「粘土製オブジェを手でこねてアニメーションを作るクレイアニメのように、遣い手が直接ロボットの各関節を任意に動かした後、ロボットがその動きを再現」することが可能となり、遣い手がロボットに対する制御知識がなくても、振り付けることができるシステムが完成した。

参考文献

- 1) “身振り表現のための人型ロボットデザイン”, 後藤泰徳, 平田一郎, 井辺智吉, デザイン学研究(日本デザイン学会)第57巻, pp.69-78, 平成22年

(問合せ先 後藤泰徳)

27 使いやすい製品設計のための手関節発揮力に関する解析

稲葉輝彦

1 目的

グローバル経済下において、先進国の製造業は「どうつくるか」から付加価値の高い「何をつくるか」が強く求められている。ユニバーサルデザイン (UD) 製品は付加価値が高いことから新市場を開拓し、しかも製品寿命が長い傾向にあることが知られている。このため、県下製造業の多くは自社技術を活かした UD 製品開発に積極的であり UD に関する種々の技術支援を求めている。

UD 製品開発では、人の筋力を詳細に把握することが特に重要である。本研究は使いやすい製品設計支援の一環として、手関節に着目し手関節が発揮する上下左右方向の最大発揮力について検討した。

2 実験方法

2.1 手関節最大発揮力計測値の入手

独立行政法人製品評価技術基盤機構の人間特性データベース¹⁾から、日本人男女の右手手関節最大発揮力に関する計測値を入手した。

2.2 データの解析方法

手関節を上下方向に曲げる力は、背屈方向（手の甲を上方向に上げる）および掌屈方向（手の平を下方向に下げる）トルクの計測値を用いた。また、手関節を左右方向に曲げる力は、肘頭高に位置した回転軸垂直のφ50の円柱を反時計方向および時計方向に回す回転トルクの計測値を用いた。

若年者男女と高齢者男女のそれぞれの力の差を比較するため、20歳～45歳および65歳～74歳の男女被験者をそれぞれ1つの集団とし、各集団の母平均をt分布により信頼度95%で区間推定した。

3 結果と考察

図1に、若年者および高齢者の手関節を上下左右方向に曲げる最大発揮トルクの区間推定を示す。図から明らかのように、若年者男女、高齢者男女とも手関節を曲げるトルクの特徴は手関節を上下方向に曲げるトルクが左右方向に曲げるトルクの約2倍大きいことである。また、高齢者は若年者に比べてトルクの低下が認められるが、左右方向に曲げるトルクに関しては、若年者男女、高齢者男女とも大きな低下は認められない。

手関節を曲げる最大発揮トルクと肘関節を曲げる最大発揮トルクとを比較すると、手関節を上下に曲げるトルク（背屈・掌屈）は図に示したように若年者男性で約10

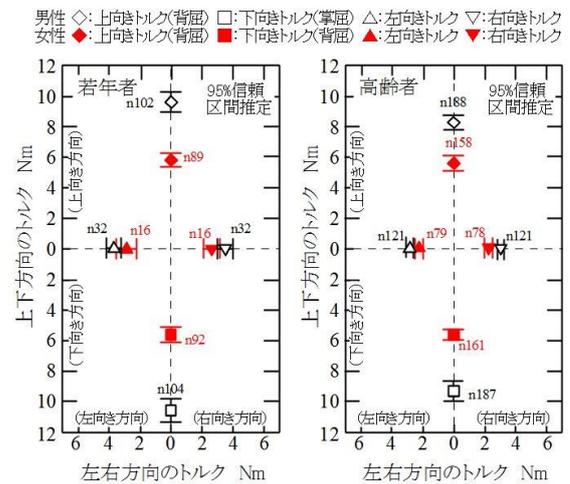


図1 手関節を上下左右方向に曲げる力の区間推定

Nm、女性で約6Nm、高齢者男性で約9Nm、女性で約5.5Nmであるが、肘関節を曲げるトルク（伸展方向・関節角度60度の場合）²⁾は若年者男性で約24Nm、女性で約12Nm、高齢者男性で約20Nm、女性で約12Nmであり、手関節を曲げる最大発揮トルクは肘関節の約1/2と小さい。

これらの結果から、一例として手関節力を作用させて用いる柄付きの日常生活用具類（園芸具や清掃具など）に、肘関節発揮力を力学的、人間工学的に活かす製品設計を行うと、若年者にとっても高齢者にとっても使いやすい製品が開発できるものと推定される。

4 結論

手関節の最大発揮力について検討した結果、手関節を上下方向に曲げるトルクは左右方向に曲げるトルクの約2倍大きく、横方向に曲げるトルクに関しては若年者男女間および高齢者男女間同士において大きな差がないことが明確になった。また、手関節の最大発揮トルクは肘関節に比べ約1/2と小さいため、使いやすい道具の設計では肘関節の力を有効に活用することが重要であると推定された。

参考文献

- 1) <http://www.tech.nite.go.jp/human/>
- 2) 稲葉輝彦, 兵庫県立工業技術センター研究報告書, 21, 47, (2012)

(問合せ先 稲葉輝彦)

28 清酒製造における伝統的製造技術を活かした機能性飲料の開発

吉田和利, 桑田 実, 吉岡秀樹

1 目 的

清酒の伝統的製造技術である「生(き)もと造り」は、米を原料として乳酸菌を高密度で培養して乳酸発酵させることを特徴としているが、大変手間のかかる工程のため現在この技術を伝承している酒造メーカーは限られている。一方、従来の乳酸菌飲料は乳原料を発酵させて作られているが、植物性原料である米のみを発酵させた乳酸発酵飲料はほとんど市場では見られない。これら米を原料とした乳酸発酵飲料は、乳酸菌のプロバイオティクス効果に加えて米に由来する機能性も同時に付与できることからより付加価値の高い製品の開発が可能となる。

本研究では、菊正宗酒造(株) 嘉宝蔵より単離した乳酸菌保存株 18 株の中から免疫調整機能の高い乳酸菌株を *in vitro* および *in vivo* 評価にて選抜し、さらに原料となる米も兵庫県内で生産可能な米の中から健康増進効果が期待される機能性物質を多く含むものを選抜し、最終的にこれら乳酸菌および米を原料に「生もと造り」で培った伝統的な発酵技術を活かした機能性乳酸発酵飲料の開発を目的とした。

2 実験方法

2.1 免疫調節作用の高い乳酸菌株の選抜

前培養したマウスマクロファージ様細胞株 J774.1 ((財) ヒューマンサイエンス振興財団の研究資源バンクより分譲) を 1.25×10^6 cells/ml 濃度に調製し、100 μ l ずつ 96 穴マイクロプレートに播種、炭酸ガスインキュベーターで 1.5 時間インキュベートした。細胞がプレートに接着したことを確認し、そこに乳酸菌を 10 μ g/ml となるように加え 18 時間インキュベートした。また、免疫調節作用(免疫賦活作用)の指標として、細胞外に放出し培養上清中に存在する IL-12 (免疫細胞を活性化させる因子の一つ)の産生量を L-12 p40 ELISA キット(日本ベクトン・ディッキンソン社製)を用いて測定した。

2.2 受動皮膚アナフィラキシー反応に対する抑制作用

BALB/c マウス(♀) 5 週齢に対して乳酸菌の乾燥菌体 2 mg を懸濁させたリン酸緩衝生理食塩水 200 μ l を 4 日間胃ゾンデにより強制経口投与し、5 日目にマウスの尾静脈から抗 TNP (トリニトロフェノール=ピクリルクロライド) -IgE を注射し、マウスの耳にピクリル

クロライド(PiCl)を塗布した。2 時間後、マウスの耳の厚み(耳厚)を測定し、PiCl 塗布前後の耳厚の差により耳の腫れ具合を評価した。

2.3 生もと乳酸菌 LK-117 株摂取によるアトピー性皮膚炎抑制作用

アトピー性皮膚炎モデル NC/Nga Tnd(NC)マウス(日本チャールス・リバー社)は、ピクリルクロライド(PiCl)を反復塗布することでアトピー性皮膚炎症状によく似た皮膚炎を発症することが知られている。そこでこのマウスを用いて生もと乳酸菌株の摂取によるアトピー性皮膚炎症状の抑制作用を評価した。

NC/Nga マウス(♂) 8 週齢に対し PiCl 塗布して感作し、感作後 5 日目から PiCl 塗布を週 1 回繰り返して誘発した。乳酸菌体は混餌投与により給餌器を用いて自由摂取させ、サンプル群には生もと乳酸菌 LK-117 株の乾燥菌体を 1%含んだ CRF-1 飼料(オリエンタル酵母社製)を与え、対照群には CRF-1 飼料のみを 51 日間投与した。なお、皮膚炎抑制作用の評価はヒトのアトピー性皮膚炎の臨床症状の評価基準に基づく皮膚炎スコアを用いた。

2.4 機能性物質量を指標とした高機能米の選抜

一般米や酒造好適米など計 18 種類の米について精米歩合 85%となるよう精米し、総ポリフェノール量、フェルラ酸量、抗酸化能の指標として DPPH ラジカル消去能、整腸作用が期待される難消化性デンプン量を所定の方法にて測定した。

3 結果と考察

3.1 免疫調節作用の高い生もと乳酸菌株の選抜

マウスマクロファージ様細胞株 J774.1 に対して生もと乳酸菌体の刺激を与えたとき細胞が放出する IL-12 産生能を評価した結果、今回供試した生もと乳酸菌 18 菌株全てにおいて IL-12 産生能が増加することが分かった(データ未掲載)。

3.2 受動皮膚アナフィラキシー反応に対する抑制作用

3.1 の結果より、IL-12 産生能が比較的高い乳酸菌 5 株(LK-103、LK-127、LK-117、LK-133、LK-141)について、BALB/c マウスを用いた受動皮膚アナフィラ

キシー反応（PCA 反応）に対する抑制作用を検討した。その結果、4 株において有意に耳の腫れが抑制された（図 1）。以上のことから、生もと乳酸菌株 4 種には抗アレルギー作用があると期待される。

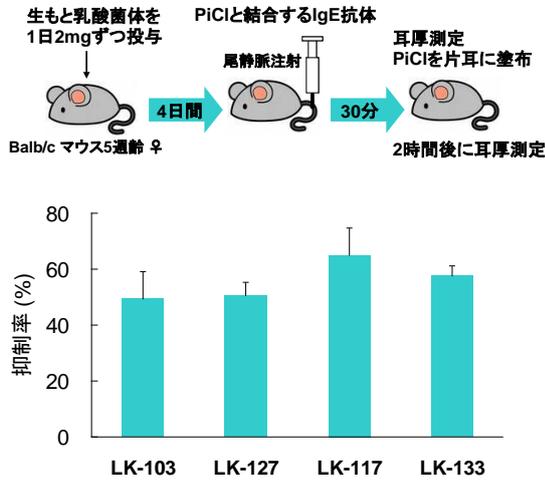


図 1 生もと乳酸菌の PCA 反応に対する抑制作用

3.3 LK-117 株摂取によるアトピー性皮膚炎抑制作用

3.2 の結果より、アレルギー反応に対する抑制効果が特に強かった生もと乳酸菌 *Lactobacillus sakei* LK-117 株を選抜し、アトピー性皮膚炎モデルとしてよく用いられる NC/Nga Tnd(NC)マウスの皮膚炎抑制作用について評価した。

その結果、血中の総 IgE 濃度は対照群と比較して有意な差は見られなかったが（データ未掲載）、皮膚炎症状の悪化を抑制する傾向が認められ、特に痂皮（かひ）形成・乾燥に関する皮膚炎スコアの悪化を有意に抑制することが分かった（図 2）。

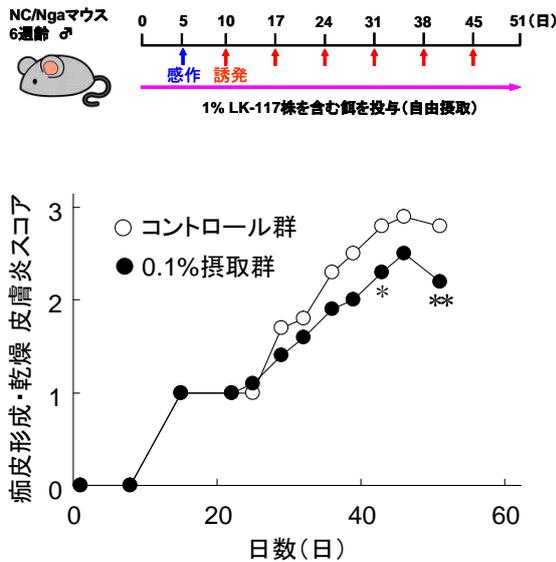


図 2 LK-117 株投与によるアトピー性皮膚炎抑制作用

3.4 機能性成分量を指標とした米の選抜

一般米や酒造好適米など計 18 種類の米について、総ポリフェノール量、フェルラ酸量、抗酸化能の指標として DPPH ラジカル消去能、難消化性デンプン量を測定した。その結果、いずれの測定項目においても「ホシニシキ」が高い値を示した（表 1）。よって、機能性物質を多く含む原料米としてホシニシキを選抜した。

表 1 総ポリフェノール量とフェルラ酸量（抜粋）

品種名	総ポリフェノール	フェルラ酸
ホシニシキ	5.69 (mg/g)	0.17 (mg/g)
山田錦	1.46	0.06
コシヒカリ	1.96	0.09
ヒノヒカリ	1.58	0.08

3.5 米乳酸発酵飲料の製品化

これまでの知見を基に免疫調節作用の高い生もと由来乳酸菌株 *Lactobacillus sakei* LK-117 株およびホシニシキを用いて米乳酸発酵飲料「米のしずく」を新たに開発した。菊正宗酒造（株）より平成 22 年 4 月から販売を開始した（図 3）。



図 3 米乳酸発酵飲料「米のしずく」

4 結 論

菊正宗酒造(株)から採取した乳酸菌保存株の中から免疫調整機能の高い生もと乳酸菌株 *Lactobacillus sakei* LK-117 を選抜した。また、種々の米の中から機能性物質に富むホシニシキを選抜した。この両者を用いて米乳酸発酵飲料「米のしずく」を開発し販売を開始した。

謝 辞

本研究は、経済産業省近畿経済産業局実施の平成 19、20 年度地域資源活用型研究開発事業により実施しました。本事業の共同研究者である、菊正宗酒造（株）、神戸大学、エイチビィアイ（株）、（公財）新産業創造研究機構の関係者に深く感謝します。

（問合せ先 吉田和利）

29 加工食品の機能性評価技術の高度化

泉 恵, 井上守正, 石原嗣生

1 目 的

食品中の生理活性を示す機能性物質は、数多く存在するが、その大半は未知物質である。また、海・山と自然環境に恵まれた本県は植物・水産物の資源に富んでいる。一方、食品の機能性成分の分析・同定・評価は、数多く研究されている。米国立老化研究所は抗酸化力を評価する統一法としてORAC(Oxygen Radical Absorbance Capacity: 活性酸素吸収能力評価)法を提案しているが、分析精度やカロテノイド系物質の評価の点において課題が指摘されている。国内では2007年に設立されたAntioxidant unit(AOU)研究会がこれを改良し、抗酸化指標値AOUの普及を図っている¹⁾。野菜・果物の機能性成分を個別に定量するには、多大な労力とコストがかかるが、AOU評価は安価で済む。その上、生体での過酸化反応に関わるペルオキシラジカルを模倣した反応であるため、体内動態に近い系といわれている。

本研究では、試料のAOU値とHPLC分析結果から算出したAOU値を比較し、簡易で高精度に機能性評価を実施する可能性について検討した。

2 実験方法

2.1 供試材料

蛍光試薬、ポジティブコントロール試薬は、Sigma-Aldrich 製を用いた。HPLC 用標準物質はExtrasynthese 製、若しくはナカライテスク製、その他試薬は和光純薬工業製特級試薬を用いた。

実試料としては市販のコーヒー・緑茶飲料を 0.2 μ m のシリンジフィルターでろ過したものを使用した。

2.2 AOU 評価

AOU 研究会の粉末試料用分析手順書に従い、AOU-P (ポリフェノール系抗酸化物質値) で評価した。測定は、37°C に設定したコロナ製マルチグレーティングマイクロプレートリーダー SH-9000Lab で行った。AAPH をペルオキシラジカル発生源とし、Trolox をスタンダードとした。Trolox は 75mM リン酸カリウム緩衝液(pH7.4)で溶解し、50、25、12.5、6.25 μ M の各濃度となるよう用時調製した。分析試料もリン酸カリウム緩衝液で段階希釈した。また、Fluorescein sodium salt、AAPH は 75mM リン酸カリウム緩衝液で溶解し、それぞれ 94.4nM、31.7mM となるよう調製した。

96 ウェルマイクロプレートの各ウェルに 20 μ l のサンプルまたは Trolox 溶液及びブランク (リン酸カルシ

ウム緩衝液) を分注し、200 μ l のフルオレセインナトリウム塩溶液を加えた。各ウェルに 75 μ l の AAPH を加えて攪拌した後、直ちに蛍光強度を測定した。その後は各ウェル 120 秒毎に蛍光強度を記録して、その減衰を観察した。プレートリーダーのパラメーターは次の通り: 測定法、カインティック; 励起波長、485nm; 蛍光波長、528nm; 半値幅、12nm; 測定回数、45 回、測定間隔、120 秒; AOU-P 値は試料濃度に対する蛍光強度の減衰曲線下面積 (netAUC) の回帰直線を用いて計算した。netAUC は試料の曲線下面積 AUC (Area Under the Curve) からブランクの AUC を減じて得た。値は Trolox 相当量 (μ molTE /g) (TE: Trolox equivalent) に換算した。測定は抽出液を希釈して、Trolox での検量線範囲内に測定値の収まる濃度の異なる 4 種類の検体を用意し、3 連で行った平均で記載した。

2.3 HPLC 分析

神戸大学金沢研究室より導入のポリフェノール一斉分析法²⁾にてポリフェノール類の量的評価を行った。分離カラムは Shiseido Capcell pak C18 UG120 (4.6 i.d. x 250 mm) 及びガードカラムを用いた。カラムオープン温度は 35°C とし、流速は 1.0m l/min、サンプルは 10 μ l 注入した。分離は Waters Alliance 2995 を使い 50mM リン酸水素ナトリウム(pH3.3): メタノール(A) = 90:10, (B)=30:70 の 2 液、4 ステップによるグラジエントで、Time - Composition (B) 0.0 min - 0.0%, 15.00 min - 30.0%, 65.00 min - 40.0%, 70.00 min - 50.0%, 80.00 min - 100.0%, 95.00 min - 100.0%; とそれぞれ線形的に変化させた。Waters 社製 HPLC Alliance2695 PDA 検出器 2996 を使い、200-600nm の吸収スペクトルを検出した。

3 結果と考察

図 1 に市販コーヒーの HPLC 分析結果例を示す。複数のピークが確認できるが、いくつかは完全にベースライン分離していないことが分かる。食品素材には含まれるポリフェノールに偏りがあり、全てを網羅的に含む食材は存在しない。本一斉分析手法は素材のポリフェノール類の一斉分析を念頭に設計されていることから問題は無いが、加工食品には複数の食材が使用されることから、加工食品に含まれるポリフェノールを分析するためには、HPLC 条件の最適化もしくは HPLC-MS に対応できるよう塩類を含まない溶離液の検討が必要になる。

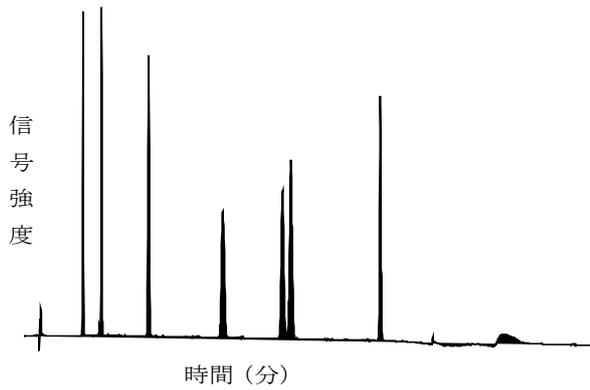


図1 市販コーヒーの HPLC 分析

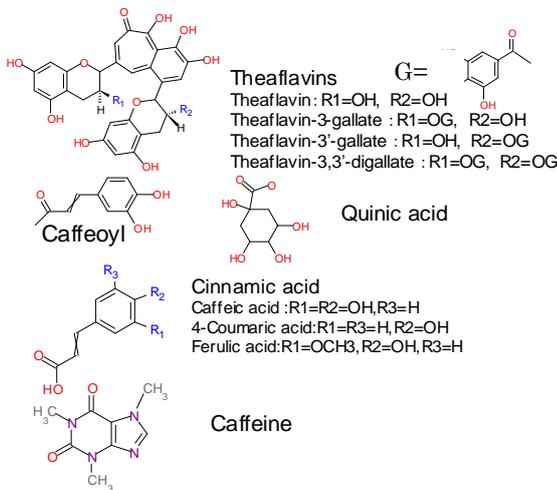
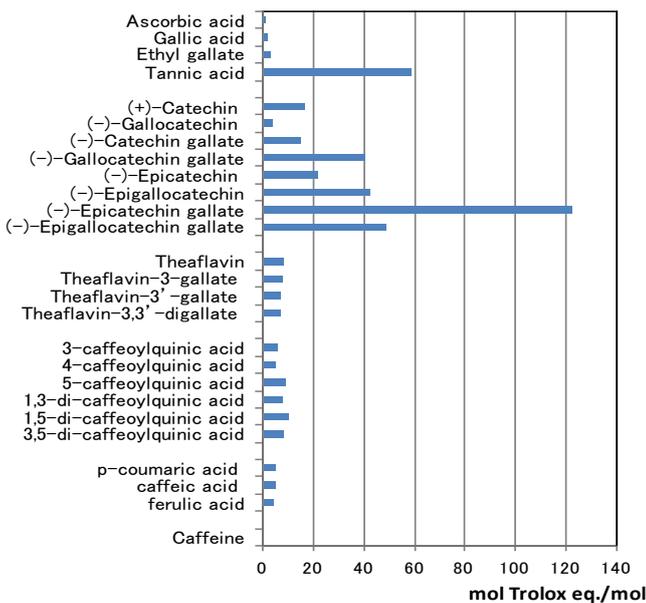


図2 主な標準試料の構造

表1 各標準試料の AOU・P 値



主なポリフェノール標準物質の構造を図2に、また各標準試料の AOU-P 値を表1に示す。カテキン類が高い AOU-P 値を示し、なかでもエピカテキンガレート (ECG)の活性は非常に高い。

表2に市販コーヒーについて HPLC 分析結果から計算した AOU 値と実測した値をまとめて示す。分析値が

表2 市販コーヒー試料の AOU 値

	A社	B社	B社	C社	C社	D社	E社	F社	G社	G社	H社	I社
chlorogenic acid類10種 (mg/100ml)	15.67	27.90	23.19	10.20	13.30	10.69	14.15	26.99	17.04	18.51	18.31	17.05
caffeine(mg/100ml)	22.22	24.80	29.13	23.02	36.68	22.87	27.64	33.14	25.72	28.85	26.24	26.88
主成分定量による換算 AOU-P値	10100	19500	16300	7300	9400	7600	11100	19000	12200	13400	14200	12000
実測AOU-P(μ mol TE/100ml)	11600	18950	18000	9650	11720	10360	11350	18460	12270	15860	13230	11100

※AOU-P Values (μM Trolox equivalents) are the mean±SD obtained for 4-solutions measured in triplicate. nd=not detected.

ら計算した AOU 値と実測値が良好な一致を示していることが分かる。また、多くの製品の AOU 値はカフェイン濃度が高いものは AOU 値も高いのに対して A、B 社の製品はカフェイン濃度が低いにもかかわらず比較的高い AOU 値を示していた。この2製品は低カフェイン、高クロロゲン酸という特徴が示されており、本分析手法ではそのことが明確に示された。

4 結 論

HPLC を用い市販コーヒーのポリフェノール分析を行い、主要成分から AOU 値を算出した。同じ試料に対して AOU を実測し、その値を比較した。その結果、①HPLC 分析結果から算出した AOU 値と実測した AOU 値は良好な一致が見られた。

②この手法を用いて各社製品を比較した結果、製品の特徴を反映する結果が確認できた。

以上の結果から、HPLC によるポリフェノール分析と AOU 測定の併用により、加工食品の機能性の内、抗酸化活性評価が高度化できる可能性が示された。

参 考 文 献

- 1)Antioxidant Unit 研究会サイト
<http://www.antioxidant-unit.com>
- 2)Sakakibara, J. Agr. Fd. Chem., 51, 571-581, (2003)

(問合せ先 井上守正)

総合の評点には有意性の認められる項目はなかったが、香り華やかにはやはりカブロン酸エチルが有意性があることが確認された。また、カブロン酸エチルは有意性は認められなかったが、総合評価や、香り品質、味品質にも若干の相関性があることが示された。一方で、不調和での指摘項目にも影響があり、特に旨味で有意性が認められた。

酸度は、味品質とあと味に有意性が認められ少ない方が良いとされ、また有意性は認められなかったものもあるが、良い甘味、酸味にも少ない方が指摘数が多く、多いと不調和の酸味、旨みの指摘数が多いという結果となった。さらに、あと味について有機酸の多くが若干の相関があるが、その中でもコハク酸に有意性が認められ、少ない方がキレが良いとされたことが示された。

G・A は最近新たに甘辛の指標として取り入れられた項目である（高いと甘口とされる）が、ここでは濃淡と関連深いことが示され、高いと濃い、すなわち甘口は濃いと評価されることが確認された。また、濃淡には酢酸エチル、酢酸、コハク酸も関連があり、多いと濃いとされることが示された。

表2 成分分析値と麴の酵素活性との相関分析結果

	酒母麴					添麴				
	α	GA	GS	ACP	AP	α	GA	GS	ACP	AP
グルコース	-	**	*			-	*	*		
酸度										
アミノ酸度						*				
G・A	-	**				-	*	*		
日本酒度	-	*	**							
エキス分										
酢酸エチル	-**	-	*							
インブチルアルコール	-	-	*							
酢酸イソアミル	-	-	-	***						
イソアミルアルコール	-	-	-	**						
カブロン酸エチル	-	-	-	-	*	-	*		-	*
乳酸	-									
酢酸										
ビルビン酸										
リンゴ酸	-	-		**						
コハク酸	-									
フマル酸	-	-	-							
クエン酸	-	*	-							
総酸	-	-	-	**						
	仲麴					留麴				
	α	GA	GS	ACP	AP	α	GA	GS	ACP	AP
グルコース	-*	***	***			-**	***	**		
酸度	-*					-	*	*		
アミノ酸度										
G・A	-	***	***			-**	***	**		
日本酒度										
エキス分										*
酢酸エチル	-	**	*			-				
インブチルアルコール						-*				
酢酸イソアミル										
イソアミルアルコール		*	*							
カブロン酸エチル	-					-				
乳酸	-									
酢酸										
ビルビン酸						**				
リンゴ酸	-									
コハク酸	-									
フマル酸										
クエン酸										
総酸	-									
	:相関係数0.6~					:相関係数0.2~0.4				
	:相関係数0.4~0.6					:相関係数~0.2				
-:負の相関	***:危険率0.1%で有意					**: *:危険率1% *:危険率5%で有意				

グルコースは多いと不調和の甘味として指摘され、アミノ酸度も高いと不調和の旨味と指摘され、どちらも良い方向では指摘されないことが示された。

3.2 成分分析値と麴の酵素活性との相関分析

成分分析値と麴の酵素活性との相関分析の結果を表2に示す。

グルコアミラーゼやα-グルコシダーゼ等グルコースを生成する酵素がグルコース濃度と非常に相関が高いことが確認された。

酒母麴の酸性カルボキシペプチダーゼでは、香氣成分と有意性が認められた。また、酒母麴が、他の麴よりも有意性のある項目が多いことから、酒母の重要性が示された。

留麴ではα-アミラーゼとビルビン酸と有意性が認められ、発酵経過に影響があることが示された。

4 結 論

平成 24 酒造年度に製造された吟醸酒について、成分分析と麴の酵素活性を測定し、それぞれと官能評価について相関分析を行ったところ、有意性の認められる項目がいくつか示された。

吟醸酒の重要な成分カブロン酸エチルは、香り華やか等の良い評価にも不調和の項目にも、どちらにも影響のあることが示された。

味には、酸度が影響があり、味品質、あと味どちらも少ない方が良いとされ、酸度が多いと不調和の指摘につながることを示された。

濃淡では、G・A（甘辛指標）が相関があり、高い（甘口）と濃いとされることが示された。また、濃淡には酢酸エチル、酢酸、コハク酸も影響があり、多いと濃いとされることが示された。

参 考 文 献

- 1) 日本醸造協会誌 Vol.101, No.12(910-922), 2006

(問合せ先 原田知左子)

31 食品微生物の迅速検査法に関する研究

大橋智子, 井上守正

1 目的

食品中の微生物検査は長時間にわたる煩雑な分離培養、同定試験を行うため、これまで簡便かつ迅速な試験法の開発が進められてきた。近年は PCR 法に代表される遺伝子検査法を利用して細菌の推定を迅速に行う方法が広く応用されている。リアルタイム PCR 法は、DNA に結合する蛍光物質あるいは蛍光標識プローブを用いることで標的遺伝子の増幅と PCR 産物の量を直ちに検出できることから、食中毒細菌の迅速スクリーニングとして活用されている。

本研究では、加工食品の変敗原因菌として代表的な *Bacillus* 属細菌を対象としたリアルタイム PCR 法の構築を目的とした。*Bacillus* 属細菌は、環境中に普遍的に分布し耐熱性の芽胞を形成することから、多くの加工食品に存在するため、食品分野では制御すべき最も重要な菌種の一つである。実際に当センターに持ち込まれた乳製品の不良品の原因菌推定に適用した例を報告する。

2 実験方法

2.1 リアルタイム PCR

リアルタイム PCR は CFX-96 (BIO-RAD) を使用し、反応検出試薬 SsoAdvanced SYBR Green Supermix (BIO-RAD) を所定の方法を用いて行った (鋳型 DNA 2 μ l、primer 2 種類 (3 μ M) 各 1 μ l、反応溶液総量 20 μ l)。PCR 条件は、初期熱変性を 95 $^{\circ}$ C、3 分間、サイクリングは、熱変性を 95 $^{\circ}$ C、10 秒間、アニーリングを 55 $^{\circ}$ C、35 秒間で、30 サイクルとした。融解曲線解析は、60 $^{\circ}$ C から 95 $^{\circ}$ C まで 0.2 $^{\circ}$ C/秒の昇温により行った。DNA の抽出は InstaGene Matrix (BIO-RAD) を用いて行った。

2.2 プライマー

嘔吐型毒素を有する *B.cereus* を検出するためのプライマーの塩基配列は、文献¹⁾を参考に設計した配列 (Forward: TTC GGT GAG ATC CAT CCA, Reverse: GTA TCG CAA TAA TTC CAA GCA T) を用いた。また、*B.subtilis* の検出には、*B.subtilis* に特異性の高い遺伝子 *Spore coat protein A (CotA)* を検出するプライマーとして独自に設計した配列 (Forward: TGC TTT CGT CTT TTG TGCCA, Reverse: TGC CGC GAT CTG TTA AAC TG) を用いた。陽性コントロールの融解温度(Tm)はそれぞれ 77.4 $^{\circ}$ C および 84.4 $^{\circ}$ C であった。

3 結果と考察

乳製品を滅菌蒸留水により希釈した希釈液を鋳型として duplex リアルタイム PCR を行った。食品変敗菌として知られる *Bacillus* 属細菌のうち、*B.subtilis* の *CotA* gene と *B.cereus* の *cereulide synthetase(ces)* gene を標的としたところ、Tm 値 84.4 $^{\circ}$ C の *CotA* gene が検出された (図 1)。変敗分離菌も同じ結果を示した。また、当センター保有株を陽性コントロールとした定量解析から、10³~10⁴ cfu/g の存在が認められたため、*B.subtilis* が変敗原因菌であると推定した。変敗分離菌から抽出した DNA の 16SrDNA の塩基配列を調べたところ、*B.subtilis* の配列と 99% の相同性を示しリアルタイム PCR の結果と一致した。*Bacillus* 属は自然界に広く分布しているため、多くの食品中に存在するが、今回の場合では、製品の保存温度に問題があり *B.subtilis* が増殖したことが変敗の原因と考えられる。

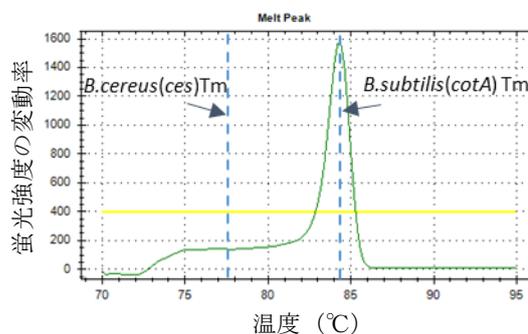


図 1 変敗品 PCR 産物の融解曲線分析

4 結論

細菌の迅速同定法としてリアルタイム PCR 法を用いて食品変敗菌の同定および定量を行った。食品から DNA を抽出せずに直接分析できること、さらに数種類 (今回は 2 種類) の遺伝子を同時検出できることから、細菌の簡易同定法として有効なシステムである。現在保有している食中毒細菌に対応するプライマーに併せて *Bacillus* 属以外の変敗微生物を検出するプライマーの設計も進めていきたい。

参考文献

- 1) Fukushima H. et al., *Int. J. Microbiol*, **2009**, 917623, (2009).

(問合せ先 大橋智子)

32 セルロース系繊維廃棄物からの省エネ型バイオエタノール製造技術開発

中野恵之, 有年雅敏, 古谷 稔, 藤田浩行, 東山幸央

1 目 的

西脇市を中心とした播州織産地は、生産工程で、余剰色糸・糸屑・端布が大量に発生（約 100 トン/月：図 1 参照）していると推定されており、リサイクルの要望が高い。有償で産業廃棄物として焼却処分されるが、その処理費が産地企業の収益を圧迫している。このような問題を解決する方法として、繊維廃棄物を糖に分解して、その糖から酵母を用いてエタノールを製造する技術の開発が有望である。将来的にエタノールの確保は、産地内で多く使用されている規模のボイラー燃料として活用する。

現在、高濃度のエタノール液を得るためには蒸留等の濃縮工程が必要となるが、蒸留法では大きな熱エネルギーを要し、またエタノール(沸点 78.4℃)と水は共沸するため分離能力も低い。そのため、2段蒸留式や膜式分離の工程が必要となるなど、コスト高になるため、実用化には至っていない。そこで、低温でアルコール分離可能な温度差制御気化浸透法に着目した。

2 実験方法

2.1 エタノール濃縮技術について

温度差制御気化浸透法（図 2 参照）は、蒸留法と異なり、疎水性高分子の多孔質膜を用い、0～40℃程度の温度でアルコールを濃縮する。しかし、この方法はエタノール選択透過性を高くすると透過速度が遅くなるため、さらに分離膜の性能向上が必要である。温度差制御気化浸透法は、蒸気状態でエタノールと水蒸気の混合状態から両者を分離する技術であり、高濃度のエタノールを製造できる新しい技術であるため、これまでにない利用方法が期待される。

2.2 温度差制御気化浸透法の分離膜試作

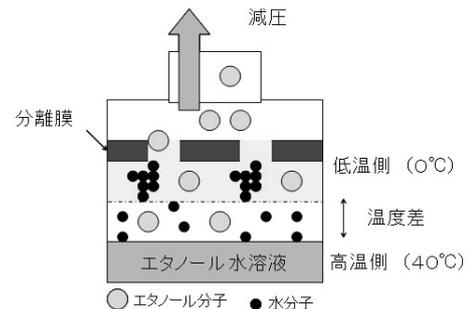
温度差制御気化浸透法の分離膜は、膜孔は貫通している必要がある。また、孔が細かく通気性が高いことが理想的である。エレクトロスピンング法で試作した分離膜は、膜内の空隙率が高い。この繊維集合体のフェルトをプレスすることで、細孔サイズを制御した膜が試作できた。また、分離膜内の細孔は理論的に撥水性が高いことが望まれる。これはシリカ系撥水剤の付与で解決した。

エレクトロスピンング法（図 3）を用いて、ポリエチレンテレフタレート（PET）の粒体集積シートを作成した¹⁾。印加電圧は 20 kV、溶剤はヘキサフルオロイソプロパノール（HFIP:和光純薬工業株）を用いて、溶液濃度 0.2g/ml で製膜し、PET は(株)再生ペレット

（AER）を用いた。試作膜を 60℃にて、プレス圧力 10、15、20MPa でプレス処理した。プレス圧力 15MPa で処理した試料が、繊維が破壊されることもなく、空隙も少なくすることができた。また、分離膜の撥水性を高めるためにシリカ系撥水剤を用いて撥水性を付与した分離膜も試作した（図 4 参照）。

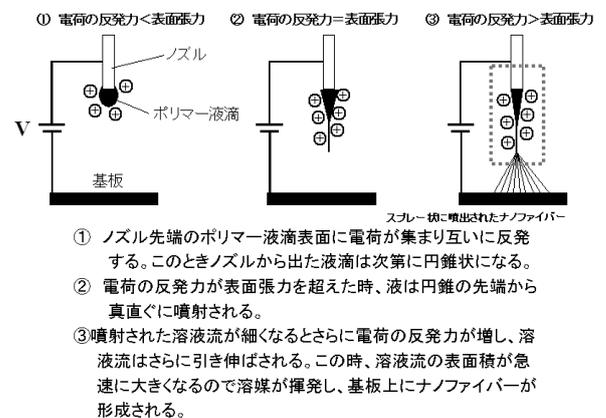


図 1 播州織産地で発生する繊維廃棄物



- ① エタノール溶液を40℃に加熱し、かつ減圧することにより、エタノールを気化させる。この時、水分子も気化される。
- ② 0℃の低温側を通過する時に水分子は会合するため分離膜を通過できない。
- ③ エタノール分子のみが分離膜を通過する。

図 2 温度差制御気化浸透法の原理



- ① ノズル先端のポリマー液滴表面に電荷が集まり互いに反発する。このときノズルから出た液滴は次第に円錐状になる。
- ② 電荷の反発力が表面張力を超えた時、液は円錐の先端から真直ぐに噴射される。
- ③ 噴射された溶液流が細くなるとさらに電荷の反発力が増し、溶液流はさらに引き伸ばされる。この時、溶液流の表面積が急速に大きくなるので溶媒が揮発し、基板上にナノファイバーが形成される。

図 3 エレクトロスピンング法の原理

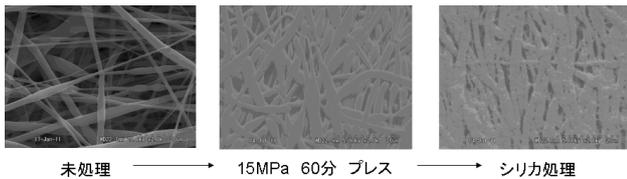


図4 試作膜の走査型電子顕微鏡写真(— 20 μ m)

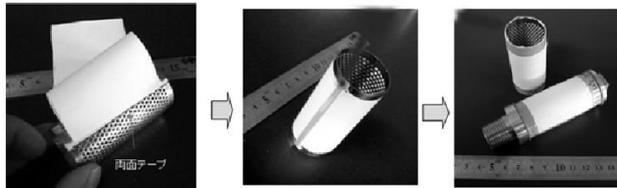


図5 分離膜ユニットへの試作膜装着方法

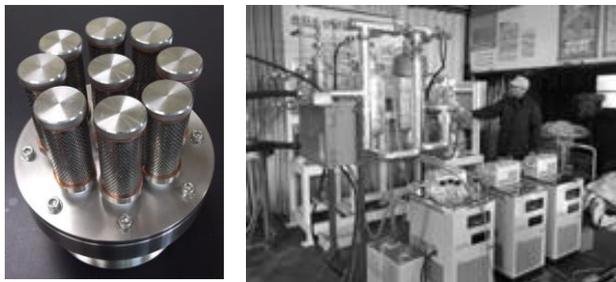


図6 開発した分離膜ユニット部 (左) とベンチプラント (右)

表1 エタノール濃縮試験結果 (10wt%、40-0℃)

	撥水処理	濃縮濃度 (wt%)	透過速度 (kg/m ² hr)
平膜 (試作膜)	有り	69.0	3.03
	無し	67.5	2.66
分離膜ユニット (試作膜)	有り	48.5	2.33
市販膜 (平膜)	無し	49.0	0.34

2.3 分離膜ユニットの開発

温度差制御気化浸透法によるエタノール濃縮において平膜では膜面積を大きくする場合に装置が大型化するため、小型で膜面積を大きくする分離膜ユニットの開発を行なった。分離膜ユニットの構造は、筒状のステンレスメッシュ (図5参照) を縦に配置して、その周囲に分離膜を配置するものである。実験用分離膜ユニットは長さ5mmの筒状ステンレスメッシュに巻きつける状態で分離膜一本を配置することができる。

ベンチプラント用分離膜ユニット (図6参照) では、9本の筒状ステンレスメッシュに分離膜をセットすることが可能であり、筒の長さを長くすることも可能であるが、今回は実験用分離膜ユニットと共通で65mmに設計した。この分離膜ユニットによって、平膜よりも大き

な膜面積を装置内に設置できるようになった。

3 結果と考察

3.1 エタノール濃縮試験

今回試作した分離膜を用いて温度差制御気化浸透法によるエタノール/水混合からの分離濃縮試験を行い、市販分離膜 (ポリエチレン膜: 孔径 0.08 μ m) と比較して大きな優位性のある分離濃縮結果を得ることができた。

表1に供給側を40℃、透過側を0℃に設定し、10wt%エタノール水溶液を用いて、濃縮された濃度と単位膜面積あたりの透過速度の測定結果を示す。平膜では、市販膜と比較してかなりの好成績を得ることができたが、開発した試作膜を分離膜ユニットに平膜を装着すると、濃縮濃度は市販膜と同程度で平膜のそれより低かった。しかし、平膜および分離膜ユニットともに透過速度は市販膜と比べ速い結果が得られた。撥水処理の効果は、濃縮濃度、糖化速度ともに向上することが確認できた。

3.2 ベンチプラントによるエタノール製造試験

開発したベンチプラントにて繊維廃棄物からのエタノール製造の検討を行なった (図6参照)。この実証実験において繊維廃棄物から糖を製造して発酵によりエタノールを生成させた。そのエタノール濃度が4.7wt%のとき、ベンチプラントを用いて濃縮した透過液濃度が55.6wt%と比較的高い濃縮性能を確認した。

4 結論

兵庫県西脇市を中心とした播州織産地は、生産工程で、余剰糸・糸屑・端布が大量に発生し産地企業の収益を圧迫している。そこで播州織産地においては、セルロース系繊維からバイオエタノールを製造し、重油ボイラー等の代替燃料として利用することが望まれている。高効率、低コストのバイオエタノール製造を行うための技術開発としては、糖化工程や発酵工程の効率化と濃縮工程の低エネルギー化という課題を、温度差制御気化浸透濃縮法によるアルコール濃縮装置と連続発酵装置を連続化すること、またアルカリ水を用いた酵素処理による糖化工程技術で解決し、地産地消型資源エネルギーのリサイクル化を実現する可能性を見出した。

参考文献

- 1) 中野恵之他、日本繊維機械学会第63回年次大会講演要旨集 p66 (2010)

謝辞

本研究は、関西大学、(株)エコログ・リサイクリング・ジャパンと共同研究にて実施しました。関係各位に深く感謝します。

(問合せ先 中野恵之)

33 炭素繊維複合糸から作製する立体形状成形プリフォームの開発

藤田浩行, 東山幸央

1 目的

熱可塑性炭素繊維強化複合材料は、一般的に炭素繊維の高い強度と弾性率を活かすため、一方向に並べた炭素繊維や炭素繊維から得た織物などにシート状の熱可塑性樹脂を熔融含浸させ一時的に固めた板状の材料（プリプレグ）を製造し、成形時再度加熱することで、成形材料を得る。しかし、プリプレグは織物の様な柔軟性はなく可撓性に劣るため、平面状の成形は容易だが、三次元形状の成形には不向きである。また、熱可塑性樹脂は、粘度が高く含浸性に劣るため、高温高压の含浸工程や扁平化した炭素繊維を用いるなどして改善がなされている。

一方、三次元形状の成形品を製造する方法に、短くカットした炭素繊維を熔融した熱可塑性樹脂内に分散させ、それを三次元形状の金型へ押し出して成形する射出成形法がある。しかし、金型形状に応じた成形品が得られる特徴はあるが、炭素繊維が不連続かつ短いため、織物などを強化材とした材料と比較して強度と弾性率は大きく劣る。

本研究は、炭素繊維と熱可塑性樹脂繊維からなる複合糸および成形プリフォームを高速かつ高品質で作製可能な製造技術を開発した。また、射出成形品では達成できない機械的性質を持ち、かつプリプレグでは成形できない深絞成形が可能なプリフォーム開発を目指した。

本報告では、材料設計した複合糸の規格と炭素繊維含有率および生産性の関係を明らかにした。また、複合糸から試作した織物の目付（単位面積当たりの重量）について、複合糸の規格や織密度が与える影響についても検討したので報告する。

2 実験と考察

2.1 炭素繊維複合糸の試作と材料設計

マシンから作製する複合糸は、図1で構成される糸の素材や太さ、巻き縫いピッチを変えることにより、繊維含有率などを糸の段階で調整できる。また、繊維化できる熱可塑性樹脂であればスーパーエンジニアリングプラスチックと呼ばれる耐熱性の高い熱可塑性樹脂と炭素繊維からなる材料開発も可能である。そこで、熱可塑性樹脂糸として表1に示す5種類の素材、太さ（デニール）の糸を用いて、炭素繊維複合糸の作製を試みた。なお、縫合糸と引き揃え糸は同じ糸を使用し、巻き縫いピッチは5mmとした。その結果、表1すべての規格の複合糸を作製することができた。試作した複合糸の内、⑤番と⑥

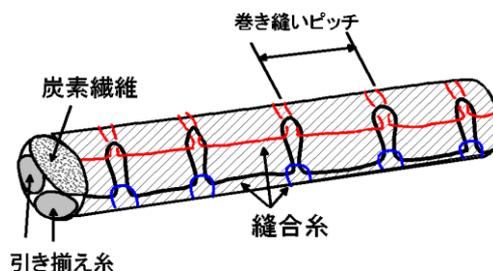
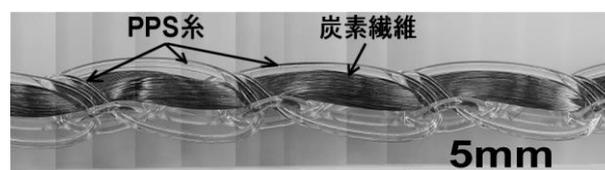


図1 マシンで作製した複合糸の構造

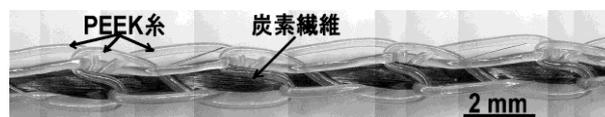
表1 試作した炭素繊維複合糸

	①	②	③	④	⑤	⑥	
炭素繊維 CF	3K	50K	3K	3K	6K	3K	
樹脂	素材	PP	PP	PA6	PET	PPS	PEEK
	太さ	300	300	315	300	591	950
糸	引揃数	0	30	0,1,3	6	0	0

※ PP:ポリプロピレン、PA6:ナイロン6、PET:ポリエステル、PPS:ポリフェニレンサルファイド、PEEK:ポリエーテルエーテルケトン



(a) CF6K/PPS 複合糸

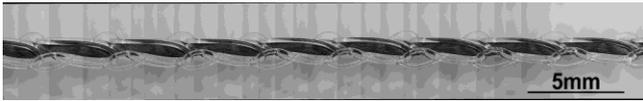


(b) CF3K/PEEK 複合糸

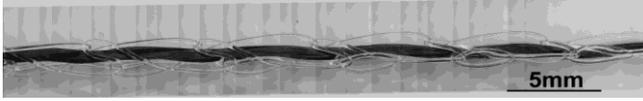
図2 試作した炭素繊維複合糸

番の外観を図2に示す。炭素繊維は、縫合糸の巻き縫いの影響を受けて波打っている。この波打ちの程度は、縫合糸の張力と炭素繊維の張力バランスで変化させることができる。また、巻き縫いピッチを変えて作製することで、複合糸の繊維含有率を変更できる。

図3に③番の複合糸（引揃数0本）について、巻き縫いピッチを変化させて作製した一例を、図4に巻き縫いピッチと炭素繊維の重量含有率（wt%）および体積含有率（Vol%）の関係を示す。巻き縫いピッチの間隔が大きくなるにしたがい、炭素繊維含有率は増加しているのがわかる。



(a) 巻縫いピッチ=3.5mm



(b) 巻縫いピッチ=5.0mm

図3 巻縫いピッチを変化させた CF3K/PA6 複合糸

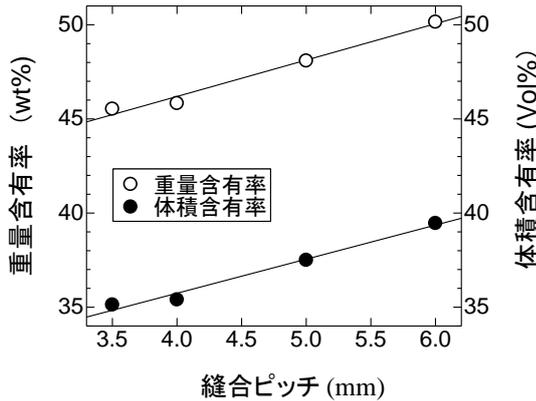


図4 巻縫いピッチと複合糸の炭素繊維含有率の関係

つぎにメローシンの回転数と巻縫いピッチが、複合糸の生産性に与える影響について検討した。図5に複合糸の生産速度とシンの回転数および巻縫いピッチの関係を示す。シンの回転数および巻縫いピッチを大きくすることで生産速度を向上できる。巻縫いピッチにもよるが、シンの回転数をさらに向上できることから実用上 50m/min 以上の速度で複合糸の生産は可能である。

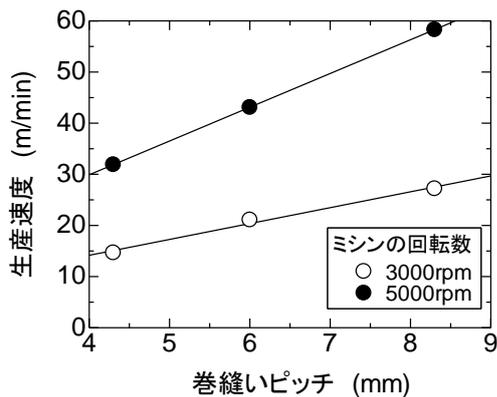


図5 複合糸の作製条件と生産速度の関係

2.2 織物プリフォームの試作と材料設計

PA6の引揃数を0、1、3本と変更した表1③番の複合糸を用いて、表2に示す9種類の織物を試作した。たて糸は、引揃数が3本の複合糸1種類のみ用い、密度11本/インチ一定とした。よこ糸は、密度を3条件とし、

各密度において、引き揃え本数の異なる3種類の複合糸を打ち込み、織物を作製した。作製した9種類の織物の目付を表3に示す。よこ糸密度および引き揃え本数の増加にしたがい大きくなっている。

表2 CF3K/PA6 複合糸から試作した織物

	織密度 (本/インチ)	引揃数		
		0	1	3
たて糸	11	3		
よこ糸	8	0	1	3
	11	0	1	3
	13	0	1	3

表3 試作織物の目付

	目付(g/m ²)		
	引揃数 0本	引揃数 1本	引揃数 3本
よこ糸密度 (本/インチ)			
8	433.7	441.9	473.3
11	513.2	521.1	571.6
13	561.4	584.0	634.3

織物プリフォームの目付は、それから成形する試料の重量や成形条件に影響するため、複合糸の情報から企画する織物の目付が予測できれば好ましい。そこで、複合糸の太さ情報と織密度から CF3K/PA6 複合織物の目付の予測を試みた。算出方法は、織物のたて糸およびよこ糸が、つぎの状態にあるとして求めた。

【計算①】：曲がらず真っ直ぐな構造

【計算②】：織組織によりうねった織縮みのある構造

なお、計算②では織縮率を12%として計算した。よこ糸密度8本/インチの織物の予測結果を表4に示す。その結果、計算②では高い精度で予測することができた。

表4 CF3K/PA6 複合織物の目付(g/m²)の予測

引揃数	実測値	計算①	計算②
0	433.7	384.3	430.4
1	441.9	396.9	444.5
3	473.3	418.9	469.2

3 結論

シンの機構を活用した炭素繊維と熱可塑性樹脂繊維からの複合糸を用いて織物形態のプリフォームを開発した。熱可塑性樹脂繊維を耐熱性のあるスーパーエンブラからの複合糸や炭素繊維含有率制御した複合糸を高速で生産することができた。また、複合糸の情報から織物プリフォームの目付を高い精度で予測することができた。

謝辞

本研究は、同志社大学理工学部、藤邦織物(株)、宮田布帛(有)、バンドー化学(株)との共同で実施しました。関係者の方々に深く感謝いたします。

(問合せ先 藤田浩行)

34 天然物由来粘性物質による染色排水の浄化に関する研究

佐伯 靖, 瀬川芳孝, 藤田浩行, 井上守正, 原田知左子, 大橋智子

1 目 的

近年、食品産業の排水処理技術に使用される天然物由来粘性物質等を染色排水の浄化に利用する試みが、排水処理企業で検討されている。本研究では、これらの浄化機構を解明し、染料混合排水について処理技術の確立を行うため、各種天然物由来粘性物質および活性炭等を用いて、染色排水中の染料や油剤の吸着効果、汚泥凝集効果を検討し、天然物由来粘性物質の染色排水処理における効果を明らかにする。

2 実験方法

2.1 活性炭による濃色染色排水の脱色とCODの低減

活性炭(S-W50:二村化学(株)製)とポリ塩化アルミニウム(PAC)+ポリアクリルアミド(PAA)を併用して濃色染色排水の脱色実験を行った。排水処理水の着色を目視および分光光度計(U-2000 Spectrophotometer:HITACHI製)で波長540nmの吸光度を測定した。また排水処理水の化学的酸素要求量(COD)の測定を行った。

2.2 粘性物質によるフロッグ(凝集物)の沈降とCOD

染色排水500ml(波長540nm吸光度0.548)を活性炭0.5g、シリカアルミナ系排水処理剤フロナイト723(東新化成(株)製)0.5g(白土)と各種天然物由来粘性物質[粉末納豆 納豆君(とちぎや納豆店製)、おくらパウダー(マスタニフード(株)製)、FD山芋粉(株)ナチュラルキッチン10製)、蓮根粉(旭シユウ製)、モロヘイヤ粉末(株)いづも屋製]50mg、25mg、10mgで処理後、PAC2mlによる凝集沈殿を行い、500mlメスシリンダー中で、3分後のフロッグの沈降を目視により観察した。比較のため、染色排水を活性炭0.5gのみ、活性炭0.5g+PACの併用、活性炭0.5g+PAC+白土の併用、活性炭1.0g+PACの併用について処理し、沈降を比較した。また排水処理水の化学的酸素要求量(COD)の測定を行った。

3 結果と考察

3.1 活性炭による濃色染色排水の脱色とCODの低減

通常の染色排水の波長540nmにおける吸光度は約0.3~0.5である。表1のように吸光度1.4のような濃色染色排水の場合には、無色まで脱色するには、活性炭量を増加する必要がある。図2に示すように染色排水のCODが約250mg/Lの場合、活性炭0.5gとPAC2mlで処理水のCODは約40mg/Lに低下したが、脱色のために活性炭を増加しても、CODは添加量ほどの低減は無く、約20mg/Lに収束し

た。これは染色排水に含まれる油分等の大きな分子が、先に活性炭やPACに吸着し、次に分子の小さい染料が活性炭に吸着されるためと考えられる。染色排水の波長540nmにおける吸光度から脱色に必要な活性炭量を把握し、使用する活性炭とPACの量から染色排水のCODの低減量が予想できると思われる。

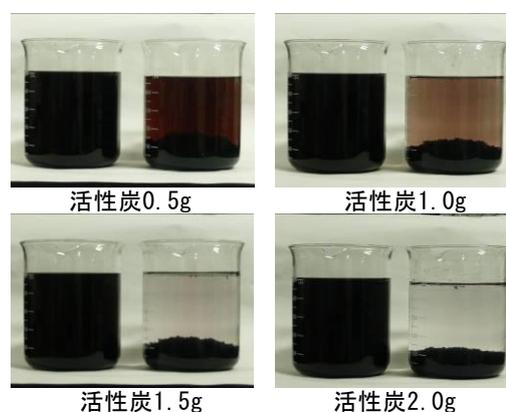


図1 活性炭による濃色染色排水の脱色

表1 活性炭による濃色染色排水の脱色とCOD

排水500ml	活性炭(g)	PAC(ml)	吸光度540nm	COD(mg/L)
蒸留水	—	—	-0.030	
染色排水	—	—	1.432	249.2
PAC	0	2.0	—	107.5
活性炭0.5	0.5	2.0	0.102	40.2
活性炭1.0	1.0	2.0	0.031	28.1
活性炭1.5	1.5	2.0	-0.008	24.1
活性炭2.0	2.0	2.0	-0.015	21.7

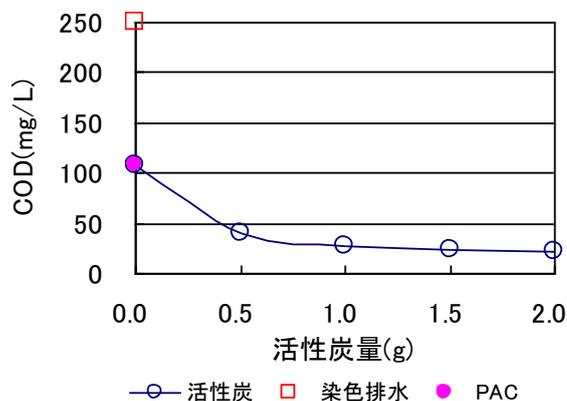


図2 活性炭による濃色染色排水のCOD

3.2 各種粘性物質によるフロッグの沈降とCOD

図3のように活性炭0.5gのみではフロッグはほとんど沈降せず、活性炭0.5g+PACの併用で若干沈降し、活性炭0.5g+PAC+白土の併用や活性炭1.0g+PACの併用により沈降が早まった。これは白土や活性炭の増量によりフロッグの比重が増したためである。各種粘性物質を活性炭量の1/10の50mg添加して処理した場合は、いずれの粘性物質も沈降速度が速くなった。また表2に示すように山芋、蓮根、モロヘイヤを添加することによりCODの低減が促進された。

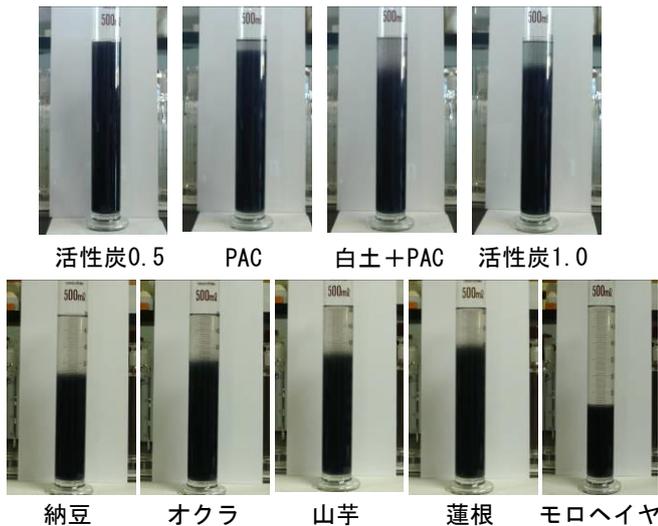


図3 凝集剤および「各種粘性物質 50mg によるフロッグの沈降 (攪拌3分後)

表2 染色排水の各種粘性物質50mgによるCOD

排水500ml	活性炭 (g)	フロナイト723 (g)	PAC (ml)	COD (mg/L)
染色排水	—	—	—	217.1
活性炭0.5	0.5	0	0	84.4
PAC	0.5	0	2.0	39.0
白土+PAC	0.5	0.5	2.0	39.4
活性炭1.0	1.0	0	2.0	32.0
納豆	0.5	0.5	2.0	40.6
オクラ	0.5	0.5	2.0	39.4
山芋	0.5	0.5	2.0	34.6
蓮根	0.5	0.5	2.0	33.0
モロヘイヤ	0.5	0.5	2.0	36.2

各種粘性物質を25mg、10mgに減らして添加した場合は、図4のように、いずれの粘性物質もさらに沈降速度が速くなったが、10mgの場合には粘性物質による沈降速度の差はほとんど無くなった。また表3に示すように粘性物質を25mgに減らすことによりさらにCODの低減が促進され、10mgでほぼ平衡に達したものと思われる。沈降速度の促進やCODの削減効果は粘性物質によるフロッグの凝集効果によるものと考えられる。

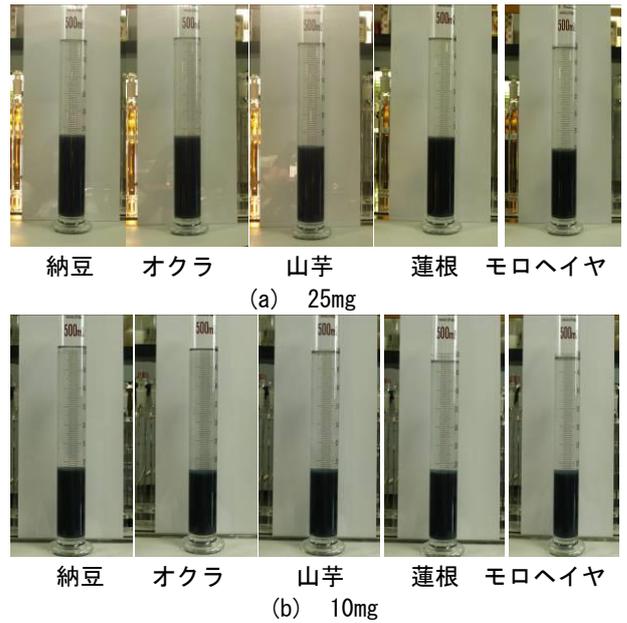


図4 各種粘性物質25mgおよび10mgによるフロッグの沈降 (攪拌3分間後)

表3 染色排水の各種粘性物質25mg、10mgによるCOD

排水500ml	活性炭 (g)	フロナイト723 (g)	PAC (ml)	COD (mg/L)
粘性物質25mg				
納豆	0.5	0.5	2.0	25.7
オクラ	0.5	0.5	2.0	28.9
山芋	0.5	0.5	2.0	25.1
蓮根	0.5	0.5	2.0	24.9
モロヘイヤ	0.5	0.5	2.0	25.1
粘性物質10mg				
納豆	0.5	0.5	2.0	24.9
オクラ	0.5	0.5	2.0	23.7
山芋	0.5	0.5	2.0	23.5
蓮根	0.5	0.5	2.0	22.1
モロヘイヤ	0.5	0.5	2.0	23.5

染色排水における粘性物質の量は活性炭量の1/50から1/20で使用可能であり、フロッグの沈降速度を促進し、若干のCODの低減が可能であることが分かった。

4 結論

染色排水の無色化は波長540nmにおける吸光度から活性炭の量および質の把握が必要であり、粘性物質の使用量は活性炭量の1/50から1/20で使用可能であった。粘性物質はフロッグの沈降速度を促進し、若干のCODの低減が可能であることが分かった。

(問合せ先 佐伯 靖)

35 金型レスによるエンボス加工技術への織物の活用研究

古谷 稔, 藤田浩行, 佐伯 靖, 東山幸央, 近藤みはる, 中川和治

1 目的

播州織産地では、用途開発が多方面に模索されているが、ストールなどの小物雑貨や産業資材用途への用途開発が中心である。そこで、これまでと異なる分野での播州織の用途について検討を行った。

ケミカルシューズ分野では、金型を不要とする型押加工技術が開発されているが、技術を有効に活かす織物等の発掘が不十分である。この技術をベースに、播州織を型に使用し、金型レスエンボス加工を施すことで高付加価値技術としての確立と播州織の新しい用途の開発を目指した。

2 実験方法

播州織をエンボス加工の型として使用するにあたり、必要な諸実験と皮革および各種素材の金型レスエンボス加工の可能性を探る実験を行った。

2.1 織物を型として使用するための実験

2.1.1 エンボス加工機の温度測定

エンボス加工機の表面温度とエンボス加工時の被転写物（人工皮革、皮革）の表面温度を計測した。表面温度については表面温度計、被転写物の計測には熱電対を用いた。

2.1.2 エンボス加工機の圧力測定

エンボス加工機の加圧時の圧力を測定した。加圧時に発色する感圧紙を用いて計測した。使用した感圧紙は、

高压用（HS）・超高压用（HHS）（富士フィルム株式会社製）を用いた。

2.1.3 加圧による織物形状変化の測定

織物を金型レスエンボス加工用の型として使用するために、織物の圧力に対する形状変化を測定した。

図1に示す小型プレス機を用いて、型に用いる生地の変形を写真に記録する形で実験をした。



図1 実験に用いた小型のプレス機

2.2 皮革・各種素材の金型レスエンボス加工

日本鹿、牛革および人工皮革、コーティング生地を用いて金型レスエンボス加工を行い、従来技術との比較およびその表面形状について、マイクロSCOPE（株式会社ハイトックス製）を用いて観察を行った。

3 結果と考察

3.1 織物を型として使用するための実験

3.1.1 エンボス加工機の温度測定

エンボス加工機の表面温度と被転写物（人工皮革、皮革）の制御盤の設定温度、平盤面の測定温度、実施加熱温度（被転写物の表面温度）を計測した結果を表1に示す。

表1 エンボス加工機の各ポイントの温度計測結果

計測地点	制御盤	平盤面の実測		実施加熱温度
	設定温度	測定温度	誤差	
ポイント：A	112.0°C	112.5°C	-0.5°C	110.8°C
ポイント：B	112.0°C	112.3°C	-0.3°C	111.5°C
ポイント：C	112.0°C	113.1°C	-1.1°C	111.3°C
ポイント：D	112.0°C	111.7°C	0.3°C	110.9°C

3.1.2 エンボス加工機の圧力測定

エンボス加工機の盤面の圧力について、感圧紙を用いて計測した結果を図2に示す。感圧紙では、ほぼ同じ濃度の発色を示した。

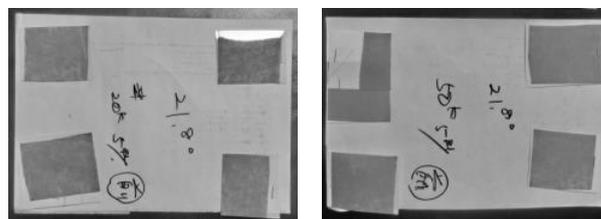
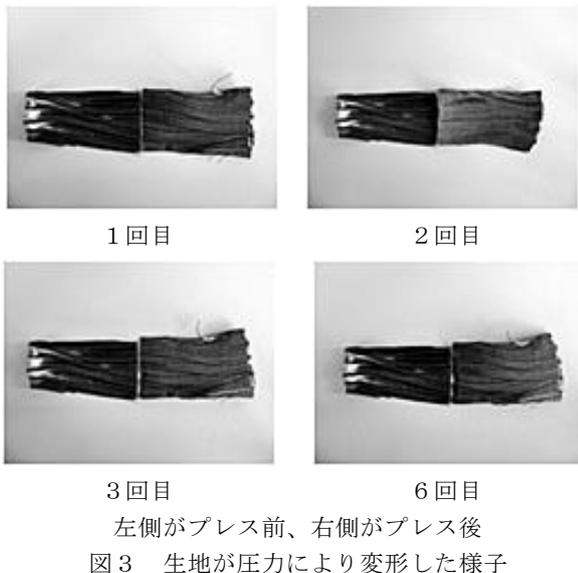


図2 盤面の四隅の圧力の計測結果

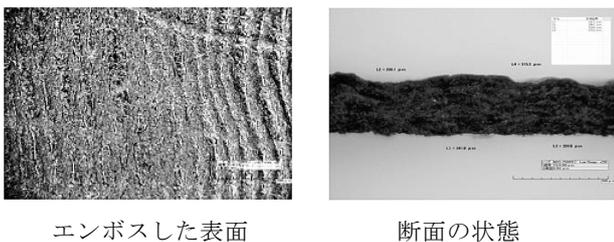
3.1.3 加圧による織物形状変化の測定実験

織物が圧力により扁平化する様子を時系列で計測、観察した結果の内、生地が圧力により変形した状態を図3に示す。

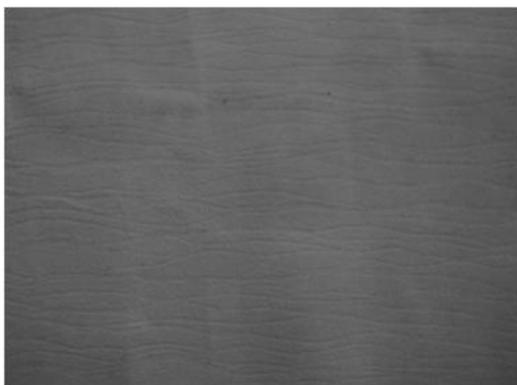


3.2 皮革および各種素材の金型レスエンボス加工

日本鹿、牛革および人工皮革、コーティング生地を用いて金型レスエンボス加工を行った。その内、図4に牛革に型押ししたものの表面と断面の状態を示す。

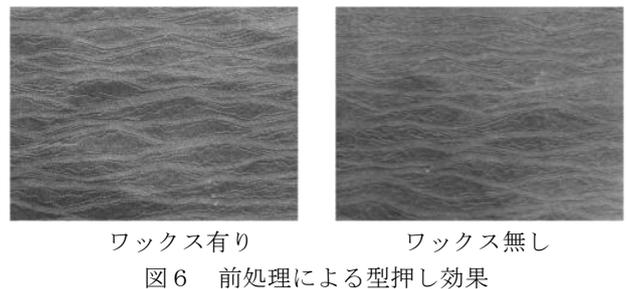


豚革に金型レスエンボス加工したものを図5に示す。用いた、型用の織物は当所と播州織工業協同組合が開発したクラッシュ加工織物である。

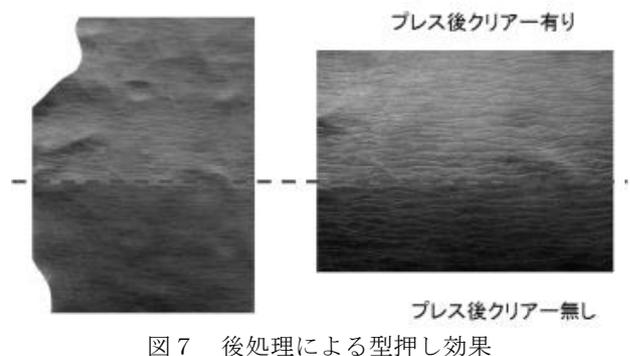


次に、皮革素材への対応技術として、前処理等による

型押しの状態について検討したものを図6に示す。前処理剤には、後処理で使用するクリアー処理剤を使用した。



その結果、前処理した方が型押しの柄が鮮明となった。つぎに、後処理による型押しの効果について図7に示す。型押し前後の処理により、型押しで皮革表面に押し込まれた方が鮮明となることが確認できた。



4 結 論

金型レスによるエンボス加工技術への織物の活用について研究を行った。

制御盤が示す温度と盤面の温度、被転写物（試作品）の表面温度に大きな隔たりはなく、盤面の各地点の温度誤差も小さいことが判った。また、圧力は均等にかかることが概ね確認できたが、制御盤に示す値と実圧力との関係は把握できなかった。

型に使用する時の生地の変形は、3回程度のプレスにより初期変形は完了し、これ以降の変形はごく限られたものであった。また、革やその他の諸材料では、非常に浅い状態でエンボスが行われていることが判った。さらに、皮革素材については、前後の処理によりエンボス効果が強調されることが判った。

以上の得られた新しい知見と技術を生かし、全国繊維技術交流プラザに生地を出品し高い評価を受け優秀賞を受賞しました。今後の技術展開に期待するとともに、試作、実験に協力いただいた㈱オーヨンに謝意を述べます。

(問合せ先 古谷 稔)

36 軽量で接触冷感および紫外線遮蔽率に優れた薄手織物の設計支援に関する研究

藤田浩行, 古谷 稔, 佐伯 靖, 東山幸央, 近藤みはる

1 目 的

クールビズ・ウォームビズ製品に代表される快適性生地の大半はポリエステルやナイロンなどの合成繊維から構成されている。綿繊維を始めとする天然繊維は素材自身に吸水性や保温性などの機能性を有しているが、合成繊維のように断面形状制御や機能材料の練り込みはできず、機能性に限界がある。そこで、仕上加工時、機能材料を樹脂で固着させることで機能性付与しているが、耐洗濯性や風合いが堅くなるなどの課題がある。

本研究は、クールビズ対応生地として、軽量で接触冷感および紫外線遮蔽率の優れた綿織物を開発することを目的としている。使用する綿糸および織密度などの規格情報と接触冷感、紫外線遮蔽率、通気性などとの関係を明らかにし、軽くて透け感がありながら、高い接触冷感 ($Q\text{-max}=0.25\text{W/cm}^2$ 以上) と紫外線遮蔽率 (80% 以上) を持った綿織物の開発支援を図る。

2 実験方法

2.1 綿織物の試作とカバーファクター

織物を構成するたて糸およびよこ糸に関して、糸の太さ、密度の変化だけでなく、強撚糸の使用や綿糸と麻糸を併用した織物などを企画設計し、40種類の織物試作と収集を行った。また、上記の織物について、毛焼、糊抜、シルケット、サンフォライズおよびワッシャーなど綿織物の一般的な仕上加工を実施した。

織物構造を評価する指標に緻密さを示すクロスカバーファクターを用いた。これは、たて糸およびよこ糸の各カバーファクター K_1 , K_2 (式(1))を計算し、たて糸とよこ糸の交差部分を除くことでクロスカバーファクター K_C を算出する(式(2))。なお、 K_C は数値が大きい程、織物は緻密となり、空隙は小さくなる。

$$K_1 = \frac{d_1}{\sqrt{S_1}} \quad K_2 = \frac{d_2}{\sqrt{S_2}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$K_C = K_1 + K_2 - \frac{1}{28} K_1 K_2 \quad \dots\dots\dots (2)$$

S_1, S_2 : たて糸, よこ糸の綿番手

d_1, d_2 : たて糸, よこ糸の織密度 (本/インチ)

2.2 接触冷感の評価

接触冷感とは人が生地に触れたときに感じる冷感であり、人体から生地への熱の移動速度が速いほど強く感じるこ

とは知られている。この評価に、精密迅速熱物性測定装置 (KES-F7 型; カトーテック(株)製) を用いて、最大熱流速 $Q\text{-max}$ を測定した。20°C, 65%RH の雰囲気中で 24 時間調整した織物試料に 40°C の熱板を接触させて計測した。

2.3 紫外線遮蔽率の測定

紫外線遮蔽率 $S(\%)$ は、波長領域 280~400 nm の平均透過率 $T(\%)$ を 100 から引いて算出した。なお、透過率の測定は、分光光度計 ((株)日立製作所製) を用いた。

2.4 通気性の測定

通気性は、通気性試験機 (KES-F8 型; カトーテック(株)製) を用いて通気抵抗を測定し、通気度に変換した。

3 実験結果と考察

3.1 クロスカバーファクターとの関係

図1に40種類の綿織物のクロスカバーファクター K_C と接触冷感 $Q\text{-max}$ の関係を、図2に紫外線遮蔽率 S との関係を示す。接触冷感および紫外線遮蔽率ともクロスカバーファクターの増加により大きくなっており、緻密な織物の方が、接触冷感および紫外線遮蔽効果は向上することがわかる。しかし、図3で示されるように、クロスカバーファクターの増加は、目付 W (単位面積当たりの重量) を大きくし、通気性の低い生地となってしまう。したがって、目標とする接触冷感と紫外線遮蔽率を有し、かつ目付および通気度とのバランスの良いクロスカバーファクターは、17前後であると思われる。

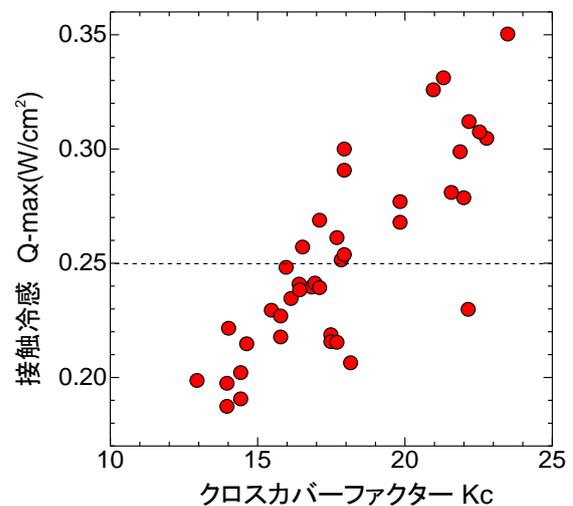


図1 クロスカバーファクタと接触冷感の関係

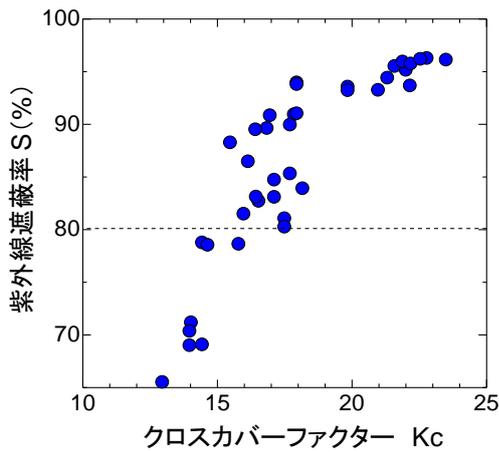


図2 クロスカバーファクタと紫外線遮蔽率の関係

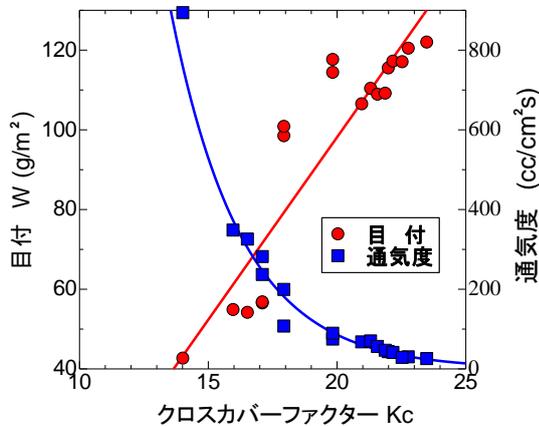


図3 クロスカバーファクタと目付および通気度の関係

3.2 糸づかいおよび仕上加工の影響

クロスカバーファクター17前後の綿織物が、クールビズ対応生地として好ましいと述べたが、図1、2のとおり、17前後であっても接触冷感、紫外線遮蔽率に大きなばらつきがある。そこで、使用する糸の素材や仕上加工などによる影響を検討した。

たて糸は80^s綿糸で、よこ糸に60^s綿糸と麻糸を併用した織物の外観を示す。よこ糸密度1インチ当たり36本の内、麻糸の本数を変化させた。なお、仕上加工は、毛焼と糊抜のみ実施した。図5によこ糸に占める麻糸の

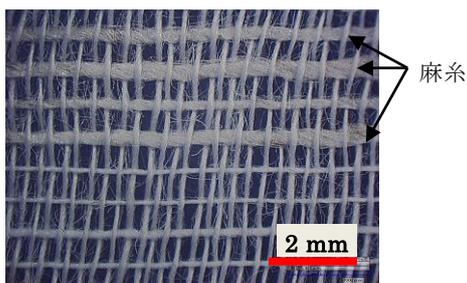


図4 麻糸を併用した綿織物

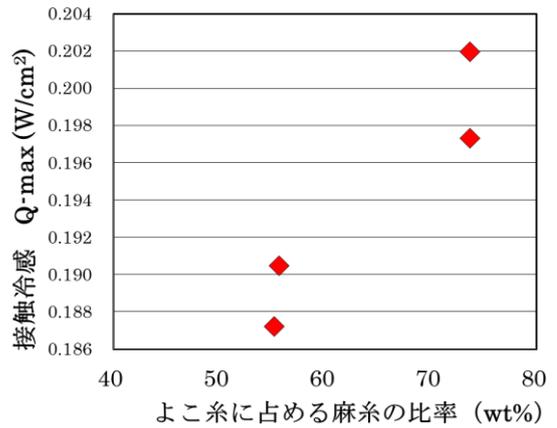


図5 麻糸の重量割合と接触冷感の関係

重量割合(wt%)と接触冷感の関係を示す。麻糸の増加により接触冷感が向上している。これは、麻糸の方が綿糸よりも熱伝導率が高いためである。

ほぼ同一のクロスカバーファクター2種類の綿織物を構成する綿糸について、レギュラー糸および通常より撚数の多い強撚糸を使用した織物の特性値の比較を表1に示す。なお、仕上加工は、両者とも毛焼、糊抜、シルケット、サンフォライズ加工である。その結果、接触冷感に大きな差が生じた。強撚糸は、撚数の増加により糸内部の空気層が低下する。また、糸表面の毛羽も減少することで、接触冷感が大幅に向上したと考えられる。

表1 強撚糸の使用による機能性の変化

使用綿糸	Kc	Q·max	遮蔽率	通気度
レギュラー糸	22.01	0.279	95.1	42.2
強撚糸	21.32	0.331	94.4	69.1

同一規格2種類の綿織物(たて・よこ糸の番手:40^s、密度:100×70本/インチ)について、仕上加工を変化させた織物の比較を表2に示す。ワッシャー加工は、加工時のモミ効果で織物の空気層が増加し、接触冷感の低下および紫外線遮蔽率の向上になったと考えられる。

表2 仕上加工による機能性の変化

加工方法	Kc	Q·max	遮蔽率	通気度
糊抜→シルケット	17.95	0.300	90.0	198.4
糊抜→ワッシャー	17.95	0.254	94.0	106.4

4 結論

番手や織密度など綿織物の規格を工夫することで接触冷感 $Q·max:0.25$ 以上、紫外線透過率80%以上のクールビズ対応生地の開発を目指した。クロスカバーファクター17前後の規格であれば、軽量で高い通気性を持ったクールビズ対応生地の開発が可能であると考えられる。

(問合せ先 藤田浩行)

37 織機におけるたて糸制御機構に関する調査研究

古谷 稔, 藤田浩行, 東山幸央

1 目 的

織機の高速化と織物の均質化が進む一方、オリジナル性の高い織物の製造技術のニーズが高まっている。これまで主としてよこ糸に主眼を置いた織物開発に取り組んできたが、今回は織機のたて糸の制御に着目した調査研究を行った。たて糸の制御には、からみ織系、たて糸張力系、刺繍織系などがあるが本研究では、からみ織を主に調査研究し、これをもとに疑似的な織物の試作を試みた。

2 調査と試作

2.1 たて糸制御に係る調査

からみ織は、たて糸を互いに絡ませたものに、よこ糸を織り込んでいく織物で、紗(しゃ)・紹(ろ)・羅(ら)などの種類がある。図1に、からみ織の摸式図を示す。

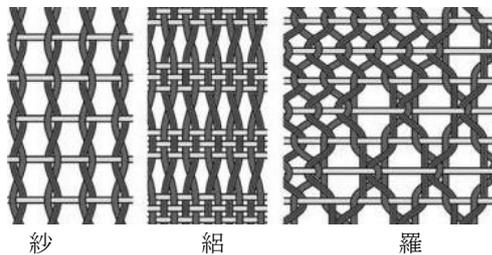


図1 からみ織の摸式図

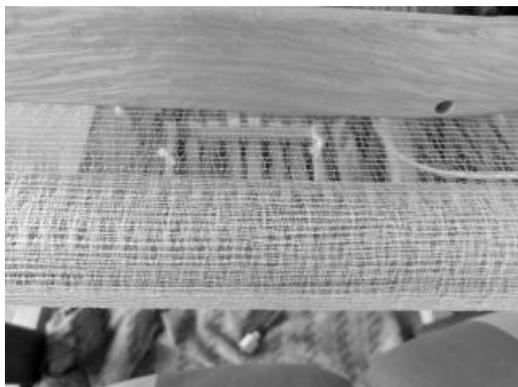


図2 織機上でのからみ織

からみ織は、隙間ができるため清涼感があり、夏羽織、シャツ地、ドレス地などに使用される。たて糸が交錯するため、特殊なもじりを必要とし、近代的な織機で織る時は、箆入れの関係も考慮する必要がある。

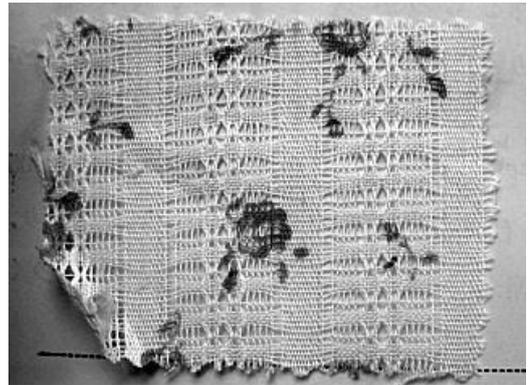


図3 古い織物資料に残るレノクロス(絡み織)

2.2 織物試作

当所が保有する縫合糸の作成技術を用いて、からみ織の組織に似た糸を事前に作製し、製織することを試みた。使用した糸と試作した織物を図4に示す。

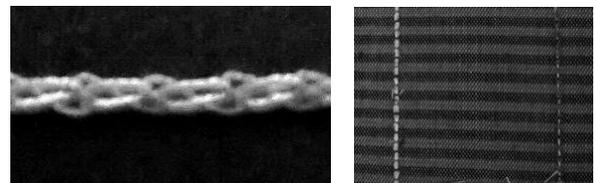


図4 試作に用いた縫合糸と試作織物

3 結果と考察

からみ織について調査を行い、その一部を紹介した。からみ織の構造に似た糸を作成し、織物を試作した。からみ織の特徴である、透け感や清涼感を模倣することは難しかった。しかし、縫合糸の特徴である糸のよじれによる色変わりなどの意匠性を出すことはできた。

4 まとめ

本研究では、からみ織について調査を行いその一部を紹介した。古い技術は、技術者の高齢化や装置の老朽化により、文献にのみ残される可能性がある。装置開発は費用を含め大変な労力を必要とするが、現在、当所においてもスワイベル装置の開発を進めており、それらを含め、今後も継続的な調査を行い、模型化した装置を製作することを目的とした調査研究を継続する。

(問合せ先 古谷 稔)

38 ナノファイバー繊維の物理的特性評価に関する研究

東山幸央, 中野恵之, 藤田浩行

1 目的

極細繊維のナノファイバーは、汎用繊維にはない触感（風合い）や通気性を有し、繊維製品の高付加価値化の手段として非常に有効であるが、繊維直径の極細化による高付加価値化をアピールするためには、性能特性を数値化する必要がある。エレクトロスピニング法によるナノファイバーは不織布状で得られるため、不織布サンプルでの性能評価は行われているが、織物での性能評価は未だ行われていない。本研究では、ナノファイバー織物の物理的特性評価技術の確立に関する研究を行う。

2 実験方法

2.1 ナノファイバー糸の作製

ポリエチレンテレフタレートの 12.5wt%ヘキサフルオロイソプロパノール溶液を、印加電圧 10kV にてエレクトロスピニングし、その後 5mm 幅にスリットして細長いテープ状とした。

2.2 織物試料の作製

織物試料は、手織機「創作織機・花風雅」を用いた。経糸は綿 30 番双糸を 4 子撚りしたものを用いた。緯糸は綿 30 番双糸の 4 子撚り、綿 60 番双糸の 8 子撚りおよびナノファイバー糸を用いた。手織機による製織を図 1 に示す。スリットしたナノファイバー糸は、撚りをかけずにそのまま織り込んだ。

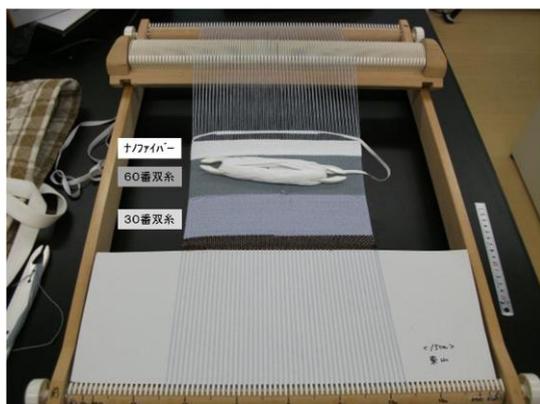


図 1 手織機による製織

2.3 KES 法による力学的特性評価

KES (Kawabata-Evaluation-System) 法は、京都大学の川端教授らによって確立された、布地の風合いを数値化する評価方法である。緯糸が綿 30 番双糸 (試料 A)・綿 60 番双糸 (試料 B)・ナノファイバー糸 (試料

C) の 3 種類の織物試料について、引張特性、曲げ特性、表面特性、剪断特性、圧縮特性、重量・厚み測定 の 6 種類の測定を行った。

3 結果と考察

3.1 官能評価 (手触り)

試料 C (ナノファイバー糸) は、試料 A (綿 30 番双糸)、試料 B (綿 60 番双糸) よりも表面の摩擦 (ぬめり感) が強い。試料 A・B 間の差は殆ど感じなかった。

3.2 KES 評価

2.3 の 6 種類の測定それぞれにより、15 種類の特性値が得られる。男性用夏スーツ布地用途における数百種類の標準試料の測定から得られた係数を用いて、試料 A~C の基本風合い値を解析した。試料 C の結果を図 2 に示す。

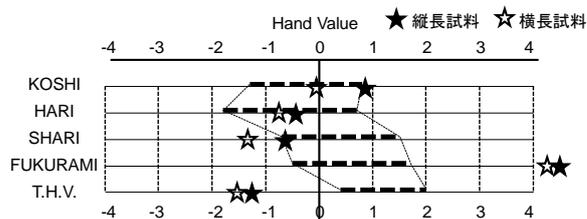


図 2 試料 C (ナノファイバー糸) の基本風合い値

図 2 の横軸は規格化した基本風合い値、太い点線は、「男性用夏スーツ布地」として「熟練技術者が好ましい」と判断する領域である。

基本風合い値のうち「FUKURAMI」が好ましい領域から大きく外れている。試料 C は、男性用夏スーツ布地としては「硬すぎる」ため、圧縮力に対する変形が非常に小さく、弾力性が必要とされる「FUKURAMI」が「好ましい領域」から大きく外れたと考えられる。この傾向は試料 A・B でも見られた。手織機による製織では、機械織機よりかなり太い糸を用いる必要があり、硬い風合いとなってしまう。ナノファイバー糸独特の風合いを出すには、より細い糸として用い、柔らかい布地にする必要があると考えられる。

謝 辞

織物試料の KES 測定および解析にあたり、ご協力頂きました神戸大学の井上真理教授に感謝致します。

(問合せ先 東山幸央)

39 マイクロ固相抽出法による皮革材料の臭気分析

鷲家洋彦, 原田 修, 松本 誠, 西森昭人, 桑田 実, 森 勝, 中川和治

1 目 的

国内革の高付加価値化に向けた課題の1つとして、皮革材料の臭気の問題がある。日本エコレザー基準では、5段階官能パネル法で判定した皮革の臭気が3級以下であることが認定要件の1つである。革の主成分であるコラーゲンは本来無臭であるが、製革工程でなめし剤・加脂剤等を添加すると、種々の臭い成分が付着する。また、二次加工で使用される接着剤等も臭いの原因の一つである。

これまでの皮革分野における臭気分析では、ガス採集用のテドラー®バッグ等に皮革素材を封入、恒温槽内へ数時間静置することによって揮発性有機化合物を採取していた¹⁾。一方、環境分析・香料分析等の分野ではマイクロ固相抽出（以下、SPME）法が活用されている。SPME法は気体中に存在する揮発成分を素早く抽出することができる。また、SPMEファイバーを選択することにより、目的の成分を捉えることができる。

本研究では、皮革材料の臭気吸着の前処理が容易かつ短時間で分析可能な皮革材料の新規な臭気分析手法を提案するため、SPME法を利用した前処理条件の検討、およびGC/MSによる皮革材料の臭気成分分析を実施した。

2 実験方法

2.1 前処理条件の検討

5mm角に細切した皮革材料0.5gを20ml容のバイアル瓶に入れ、SPMEファイバーをセプタムに貫通させバイアル瓶内部へ挿入した。SPMEファイバーはシグマアルドリッチ社製で、低極性の順にPDMS、PDMS/DVB、DVB/CAR®/PDMS、PEGの4種類を使用した。所定温度で10分間加熱し、皮革材料の有機揮発成分を抽出した。

2.2 皮革材料の臭気成分分析

皮革材料は仕上げしたクロム鞣し革とタンニン鞣し革を使用した。GC/MSはPerkin Elmer社製Autosystem XL+Turbo mass、キャピラリーカラムはAgilent Technologies製DB-35を使用した。ファイバーに吸着した揮発成分はインレットライナーを介してGCへ注入した。GC/MSで検出したトータルイオンクロマトグラム（TIC）はNISTライブラリーで同定した。

3 結果と考察

3.1 前処理条件の検討

図1にGC/MS分析によるTICを示す。ファイバーのコーティング相の極性の違いによって検出ピークの種類と量が異なる。今回使用した中極性のカラムとの関係では、図1の3段目DVB/CAR®/PDMSファイバーを使用すると明確なピークが多く、イオン量も多いことから、当該ファイバーを皮革材料の分析に使用した。

図2に抽出温度とTICから算出したイオン量の関係を示す。抽出温度を上昇させるとイオン量が増える。タンニン鞣し革の耐熱性が70~80℃であることを考えると、分解生成物等が発生する可能性があるため、抽出温度は50℃とした。

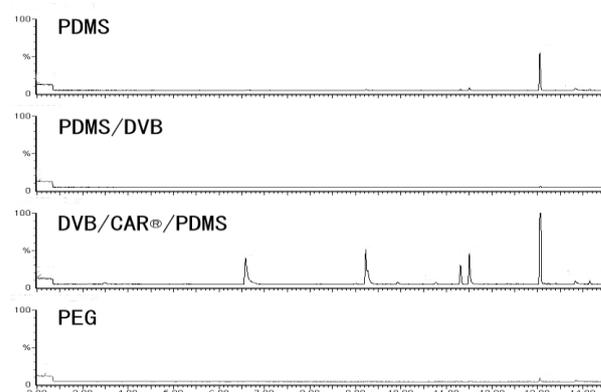


図1 各種SPMEファイバーによるクロマトグラム

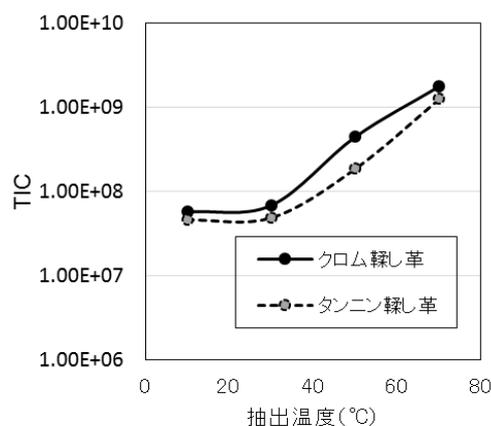


図2 抽出温度とイオン量の関係

3.2 皮革材料の臭気成分分析

図3にウェットブルー、クロム鞣し革、およびタンニン鞣し革のTICを示す。鞣し革はいずれも仕上げ革である。ウェットブルーはクロム鞣しを施した湿潤状態の革であり、加脂・染色等を経て仕上げ革になる。ウェットブルーとクロム鞣し革のTICを比較すると、検出ピークはクロム革の方が多い。これは、クロム鞣し後の工程で革中に添加した加脂剤や溶剤によるものと考えられる。タンニン鞣し革についても、クロム鞣し革と共通するピークが検出された。保持時間(RT)が13.06分の時、特徴的なピークが存在する。このピークはノナナール由来であり、SPMEファイバーに選択的に吸着され、GC/MSで検出された化合物である。

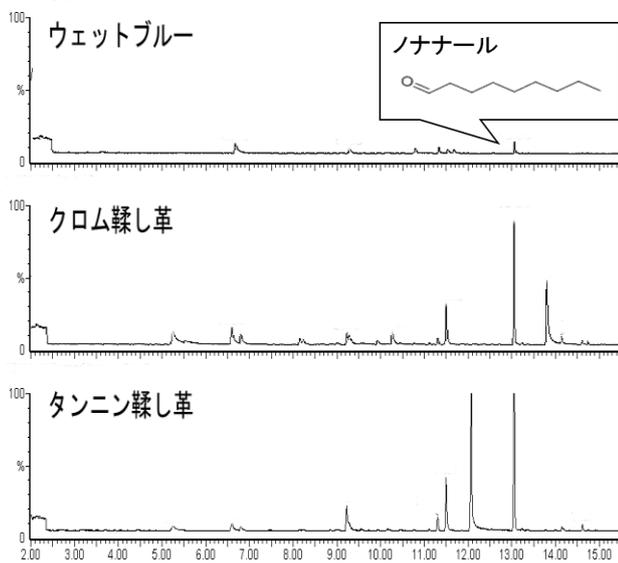


図3 皮革材料の臭気成分

表1にNIST検索ソフトを用いて同定した皮革材料の臭気成分物質のうち、確度の高い化合物を示した。ヘキサナール、ノナナール等のアルデヒド類およびトルエン、キシレン等の溶剤が主成分である。アルデヒド類は加脂剤等に含まれるヘキサノール、ノナノール等のアルコール類の酸化により生成したと考えられ、皮革材料から発する固有の化合物である。一方、溶剤は仕上げ工程で革の表面に塗布される顔料やポリマー等の希釈剤として使われることが多い。近年、環境問題から溶剤の使用量を最小限にするため、水を溶媒として使用する水性仕上げがある。溶剤仕上げから水性仕上げへ移行することにより、溶剤由来のピークは減少すると考えられる。

表1 仕上げ革から検出した臭気成分

R.T.(分)	化合物
3.48	ペンタナール
5.24	トルエン
6.60	ヘキサナール
6.79	酢酸ブチル
8.14	o-キシレン
8.23	エチルベンゼン
9.22	ヘプタナール
9.27	2-ブトキシエタノール
11.30	オクタナール
11.50	2-エチルヘキサノール
12.05	2-(2-エトキシエトキシ)エタノール
12.32	1-オクタノール
13.06	ノナナール
14.61	デカナール
16.04	ウンデカナール

SPME法はキャピラリーカラムおよび対応するファイバーを選択することによって、目的の成分を選択的に捕捉することが可能である。皮革材料の固有の臭気成分はアルデヒド類だけでなく、有機酸やエステル化合物の複合臭であると考えられるため、極性カラムと極性ファイバーの組み合わせで、これらの化合物を捕捉できる。従って、皮革の臭いにおいては、両極性カラムの結果を総合的に解析する必要がある。

またGC/MS分析で得られたピーク面積とにおいの強度は必ずしも比例しないため、におい嗅ぎ付きGC/MSで人間の官能評価とピークを併せて評価することも有効である。

4 結論

SPME法は0.5gの少量の材料を用いて、50℃×10分で抽出が完結するため、皮革材料の発する揮発物質を抽出する前処理方法として有効である。

GC/MS分析によって、皮革材料固有の臭気成分であるアルデヒド類を検出した。また、溶剤仕上げの際に使用する有機溶剤の臭気成分を同時に検出した。

参考文献

- 1) 佐藤恭司, 奥村章, 稲次俊敬, 道志智, 藤田恵美, 角田由美子, 皮革化学, **52**, 59-67 (2006)

(問合せ先 鷲家洋彦)

40 革の撥水加工方法の開発

森 勝, 西森昭人

1 目 的

革は湿度が高くなれば水分を吸収し、低くなれば放出する水分調節機能を有する。しかし、水に濡れやすく、濡れた後、そのまま乾燥すると風合いの硬化や変形などが生じることがあるため撥水加工が研究されている。

本研究ではシラン化合物による革の撥水加工方法の開発を目的として、革表面のプラズマ処理や加熱温度の影響を検討した。また、仕上げをしていないヌメ革は耐水性があまり良くないといわれている。そこで、本研究では各種シラン化合物を用い加熱温度と水に対する接触角との関係を調べた。

2 実験方法

試料として素上げ革、硝化綿ラッカー仕上げ革およびヌメ革を使用した。シランはドデシルトリエトキシシラン (DDS)、オクチルトリエトキシシラン (OS)、1H, 1H,2H,2H-パーフルオロデシルトリエトキシシラン (PFS)、3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン (TFS) を用いた。

素上げ革および硝化綿ラッカー仕上げ革に対しては酸素プラズマ処理 (流量20ml/min,150W, 5分間) を行った後、TFSを塗布し、所定温度で3時間加熱した。ヌメ革に対しては種々のシラン化合物の10%イソプロピルアルコール溶液を塗布し、所定温度で3時間加熱した。撥水性の評価は米国繊維化学技術・染色技術協会(AATCC)のAqueous Liquid Repellency法(193-2007)および水滴の接触角で行った。

3 結果と考察

AATCCの試験法は8種類の濃度のイソプロピルアルコール水溶液を用いて撥水性を評価した。撥水等級は0から8級まであり、8級が最も撥水性が高い。イソプロピルアルコールが含まれているので水滴を用いた接触角による撥水性の評価とは異なっている。

素上げ革に対する撥水処理の結果を表1に示す。未処理でも接触角が128°で撥水性があり、TFSで処理すると加熱温度に比例してわずかに増大した。また、プラズマ前処理により接触角が少し増大したが、撥水等級はほとんど変化しなかった。素上げ革はもともと撥水性があるが、イソプロピルアルコール水溶液だと浸透しやすい。

表2に示すように、仕上げ革はプラズマ処理後、シラン処理すると水の接触角が増大した。これはプラズマ処理により仕上げ膜の表面の凹凸が増大したことが影響している。シラン処理により撥水等級は少し増大した。

ヌメ革に対してはいずれの化合物の処理によっても水滴が浸透した。加熱温度80℃では革の色の変化は無いが、温度が高くなるほど色も濃くなった。これは革が加熱により変質したためと考えられる。水滴を用いた接触角の結果を表3に示す。いずれも加熱温度が上昇するとともに接触角も高くなり、水滴が浸透するまでの時間も長くなった。DDSの撥水効果が最も高かった。

表1 素上げ革の加熱温度と撥水性との関係

加熱温度(°C)	プラズマ処理	撥水等級(AATCC)	水滴の接触角(°)
150	有り	3	139
100	有り	3.5	132
50	有り	3.5	130
150	無し	3.5	132
100	無し	3.5	128
50	無し	3.5	130
未処理	無し	3.5	128

表2 仕上げ革の加熱温度と撥水性との関係

加熱温度(°C)	プラズマ処理	撥水等級(AATCC)	水滴の接触角(°)
150	有り	4.5	136
100	有り	4	131
50	有り	4	139
150	無し	4.5	98
100	無し	4	92
50	無し	4.5	89
未処理	無し	3.5	98

表3 ヌメ革の各種シラン処理と水滴の接触角への影響

加熱温度(°C)	DDS	OS	PFS	TFS	加熱のみ
80	89°	*	77°	*	*
100	100°	76°	69°	*	*
120	126°	125°	87°	60°	*
150	125°	125°	126°	90°	88°

備考：*は水滴がすぐに浸透した

4 結 論

素上げ革はシラン化合物による処理を行ってもAATCCの撥水等級は上がらなかったが、硝化綿ラッカー仕上げ革はプラズマ処理後、TFS処理ですこし増加した。また、ヌメ革はシラン処理により、撥水性を付与できた。

(問合せ先 森 勝)

41 自己修復機能を有する仕上げ技術に関する研究

西森昭人

1 目 的

皮革の仕上げ塗膜には、有機溶剤を使用するものや水性仕上げ剤を使用することが多い。それらの多くは、十分な摩擦堅ろう性を有しており、布などの柔らかい材質への対応はできているが、金属やガラスなどの硬いものによって擦られた場合の耐擦り傷性能は十分ではない。塗膜の耐擦り傷性能をより高機能なものにする改良方法として、以下の3方法が考えられる。

①架橋剤や硬質樹脂を使用して強固な塗膜を作製し、表面自体を硬くする。

②シリコンやテフロンコーティングにより潤滑性の良い塗膜を作製し、表面を滑りやすくする。

③傷を修復し元通りになる塗膜を作製する。

これらの方法で、①と②では表面特性が大きく変わり、革の持つ風合いが損なわれるので、③の修復機能を有する塗膜によって傷を修復し、表面を復元できる仕上げ技術を目指した。

近年、上記のように傷ついても材料自体の持つ特性としての自己修復機能への注目が高まっている。自己修復機能としては、反応物質を内蔵したマイクロカプセルを使用し傷つくとカプセルの中身が出て傷を修復する、材料に含まれている分子の可逆反応を利用し切断された箇所を再結合して修復する、および塗膜の内部分子構造が柔軟で復元力のあるものを利用し傷ついた箇所を修復する方法などが知られているが、皮革塗膜への応用としては三番目の方法が最適と思われる。塗膜表面にはある程度の硬度があり、内部に軟らかい部分とゴム状の復元力を持った分子構造を配置し、外部からの荷重に対して変形し傷つくが、荷重を除くと速やかに復元し傷が修復されるものがあり、プラスチック、金属等の比較的硬質なもの引掻き傷に対して使用されることが多いが、これを皮革仕上げへ応用することを検討した。

2 実験方法

2.1 材料

革：黒く塗装したクロム鞣し革。

塗料主剤：自己修復型クリアー（G・CLEAR）

塗装方法：バーコーターNo.14

2.2 塗装

塗料をシンナーで希釈し、硬化剤を加えてよく混合した後、バーコーターで革に塗り、40℃で乾燥した。

主剤と硬化剤の割合を3対1に固定し、シンナーに

よる塗料の希釈率を10, 20, 30, 40, 50%と変え、塗装回数も1から5回と変えて行った。

2.3 傷と修復

真鍮製ブラシを使用し塗膜表面を20回擦って傷つけ、その後に加熱することで速やかな傷の修復を促進した。

3 結果と考察

希釈率30%の 때가、最もきれいに傷が修復できた。

1回塗りをした試料の修復の様子を図1に示す。図中の革の上半分に傷をつけて、さらに右半分を80℃の熱水中で10秒間加熱して傷を修復した結果である。1回の塗装で約26μmの厚さで塗膜が形成されている。

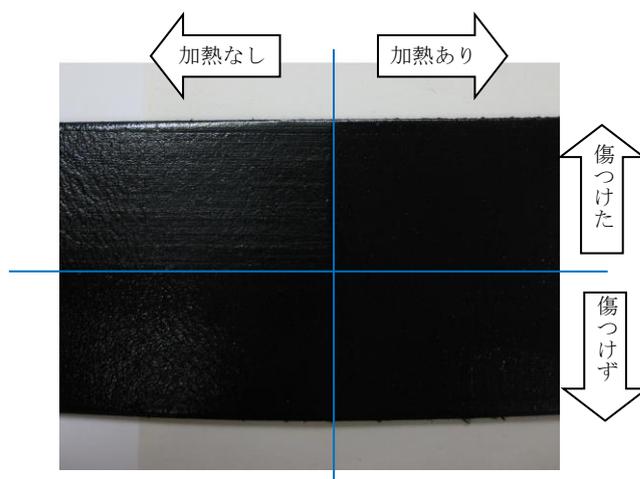


図1 加熱による傷の修復

図から加熱後に傷が修復されていることが分かる。塗膜の厚いものほどより大きな復元力が期待できるが、3回以上の重ね塗りをしたものでは柔軟性に欠け、革を折り曲げた際に塗膜表面に亀裂が生じたので、実用的ではなかった。

4 結 論

皮革の擦り傷に対する自己修復機能を付与するための塗膜を作製し、その修復について検討した。塗料の希釈率と膜厚を変えて実験し、希釈率30%で1回または2回塗りのものが、適度な塗膜のやわらかさを持ち、加熱により速やかに傷が消えることが分かった。

(問合せ先 西森昭人)

42 天然染料による皮革の染色技術に関する研究

松本 誠, 原田 修, 中川和治

1 目 的

現在、安価な海外の皮革、革製品が大量に輸入され、皮革の生産高は落ち続けている。そこで、競争力がある高付加価値な皮革を製造する必要がある。

天然染料の染色（草木染め）と天然素材である皮革をマッチングできれば、自然に優しいイメージがさらにアップし、高付加価値で海外革との差別化がはかれる。しかし、現状では天然染料による皮革の染色は工業的な生産方法が確立されていない。

そこで、我々は天然染料を用いた皮革の工業的な染色技術の開発を目指す。昨年度は天然染料の一つであるくちなし染料を用いてクロム鞣し革を染色し、染料濃度が染色性、染色摩擦堅ろう度に及ぼす影響を検討した。

今年度は、クロム鞣し革とタンニン鞣し革を用いて、染色性、染色摩擦堅ろう度に及ぼす革素材の影響について検討を行った。

2 実験方法

2.1 くちなし染料による染色

小型ドラムを用いて、下記の処方で行った。

前処理：

400% 水 60℃ 60分回転（6回転/分）

24% 硫酸カリウムアルミニウム・12水和物、pH3.5

8% 塩化カリウム

水洗

染色：

400% 水 60℃ 180分回転（6回転/分）

80% くちなしブルー液（藍熊染料株式会社）所定 pH

水洗

2.2 染色性評価

分光測色計 CM-600d (KONICA MINOLTA) を用いて、SCE 方式、光源：D₆₅、視野：10° で L*, a*, b* と未染色革との色差 ΔE^*_{ab} (CIE1976 (L*a*b*)) を測定した。

2.3 染色摩擦堅ろう度測定

JIS K 6547 により、摩擦試験機 I 型を用いて、染色摩擦堅ろう度の試験を行った。

3 結果と考察

3.1 染色革の染色性評価

革素材の違いが染色性に与える影響を表 1 に示す。タ

ンニン鞣し革はクロム鞣し革よりも色差 ΔE^*_{ab} が大きく、発色性に優れていた。前処理を行った革素材のアルミニウム含有量を測定したところ、タンニン鞣し革の方がアルミニウム含有量は大きかった。アルミニウムはくちなし染料の媒染剤として必要であり、タンニン鞣し革の発色性が優れている原因だと考えられる。

表 1 染色性に及ぼす革素材の影響

	染色 pH	L*	a*	b*	ΔE^*_{ab}
A	前処理のみ	63.4	3.2	16.9	6.2
A	3.1	40.7	-6.9	-4.8	39.2
A	3.5	39.6	-9.1	-5.9	41.4
B	前処理のみ	52.3	3.6	16.9	6.2
B	3.1	24.2	-3.4	-7.0	53.9
B	3.5	31.9	-5.8	-7.2	49.0

A:クロム鞣し革 B:タンニン鞣し革

3.2 染色革の染色摩擦堅ろう度

染色革の染色摩擦堅ろう度を図 1 に示す。乾燥-汚染ではタンニン鞣し革よりもクロム鞣し革の方が良好であった。湿潤-汚染はどちらの革も 2 級未満で等級が低かった。

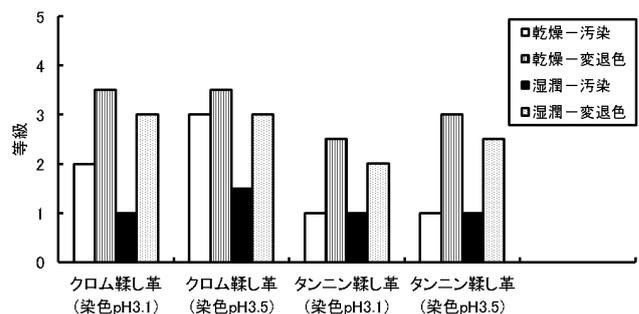


図 1 くちなし染色革の染色摩擦堅ろう度

4 結 論

くちなし染料を用いて、クロム鞣し革、タンニン鞣し革どちらも青色に染色することは可能であったが、均染性、染色摩擦堅ろう度を改善する必要がある。今後、媒染剤、染料の固着剤などの染色条件を検討していく。

(問合せ先 松本 誠)

所在地

(工業技術センター センター神戸)

〒654-0037 神戸市須磨区行平町3丁目1-12

TEL(078) 731-4033 FAX (078) 735-7845

(繊維工業技術支援センター)

〒677-0054 西脇市野村町1790-496

TEL (0795) 22-2041 FAX (0795) 22-3671

(皮革工業技術支援センター)

〒670-0811 姫路市野里3

TEL (079) 282-2290 FAX (079) 222-9043

兵庫県立工業技術センター研究報告 第22号

(平成25年版)

平成25年 月 日 発行

発行所 兵庫県立工業技術センター

〒654-0037 神戸市須磨区行平町3丁目1-12
